Solomon Sternberg • Ortansa Landauer • Cornelia Mateescu
Dan Geană • Teodor Vişan

CHIMIE FIZICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI — 1981

Epoca revoluției științifice și tehnice este caracterizată prin *dezvoltarea în ritm accelerat a științelor interdisciplinare — chimia fizică, biochimia și biofizica, geochimia și geofizica, astrofizica* etc. Plasate la granița dintre două științe clasice, ele reușesc să realizeze cele mai interesante și originale sinteze științifice ale vremurilor noastre. Din punct de vedere istoric *chimia fizică* este prima dintre științele interdisciplinare; ea s-a afirmat ca știință independentă în ultimul pătrar al secolului al XIX-lea și s-a dezvoltat necontenit pînă în zilele noastre.

Chimia fizică studiază cantitativ fenomenele chimice — echilibrul chimic, viteza de reacție, legătura chimică — pe baza legilor generale ale fizicii și *exprimă concluziile sale științifice într-un limbaj matematic.* De asemenea, chimia fizică *interpretează proprietățile fizice ale materialelor prin prisma compoziției și structurii lor chimice.*

Principalele teorii fizice utilizate în chimia fizică sînt: principiile termodinamicii fenomenologice, teoria cinetico-moleculară a materiei, mecanica statistică și mecanica cuantică.

În decursul dezvoltării sale chimia fizică a elaborat și concepte teoretice proprii, ca de exemplu: potențialul chimic, complexul activat, ecuațiile cineticii chimice, termodinamica și cinetica electrochimică etc. Multe din aceste instrumente teoretice sînt preluate și de alte științe (fizică, biologie ș.a.).

Din chimia fizică s-au desprins unele discipline care au devenit independente: *electrochimia* și *chimia coloidală.* De asemenea, a căpătat o dezvoltare independentă *chimia cuantică* denumită uneori și *fizica chimică.*

Pentru viitorul inginer chimist chimia fizică nu este un simplu curs de informare științifică ci o disciplină de specialitate pe care o va utiliza în întreaga sa activitate. Manualele moderne de tehnologie și inginerie chimică sînt de fapt niște chimii fizice aplicate, care se bazează în întregime pe cunoștințele de chimie fizică.

Lucrarea de față se *adresează mai ales viitorilor ingineri chimiști precum și inginerilor din ramurile înrudite — metalurgia și alte industrii prelucrătoare de materii prime.* Autorii au dat o *dezvoltare mai mare capitolelor cu aplicații directe în rezolvarea problemelor inginerești:* echilibrul chimic și termochimia, cinetica chimică și cataliza, soluțiile reale, gazul real, echilibrul solid-lichid și lichid-vapori, calculul coeficienților de transport și altor constante de material, fenomene de interfață.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste cunoştinţe sînt *necesare pentru dimensionarea corectă, automatizarea şi cibernetizarea agregatelor chimice moderne în vederea utilizării optime a materiilor prime şi energiei.*

Sistematizarea problemelor tratate în lucrare *s-a făcut după criteriul entropiei create.* În părţile I—VI (care cuprind termodinamica chimică, termodinamica statistică, stările de agregare şi fenomenele de suprafaţă), sistemele fizico-chimice au fost tratate fie în stare de echilibru, fie ca *procese reversibile,* în ambele cazuri entropia creată fiind nulă. În părţile VII şi VIII ale lucrării au fost tratate *procesele ireversibile* — fenomene de transport şi viteza reacţiilor chimice — în decursul cărora *se creează entropie.*

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Partea I

Introducere 3

Funcţiile termodinamice

Cap. 1 *Noţiuni introductive* 14
1.1. Sisteme termodinamice 14
1.2. Mărimi termodinamice 14
1.3. Variabile de stare 15
1.4. Mărimi parţial molare 16
1.5. Procese termodinamice. Proces reversibil şi proces ireversibil 19
1.6. Lucrul mecanic. Căldura. Convenţii de semn 20
1.7. Principiul zero al termodinamicii 21

Cap. 2. *Energia internă şi entalpia* 22
2.1. Principiul conservării energiei 22
2.2. Energia internă 22
2.3 Procese izocore şi izobare. Entalpia 24
2.3.1. Efectele termice 24
2.3.2. Variaţia energiei interne şi a entalpiei cu parametrii termodinamici de stare 25
2.4. Procese izoterme. Presiune internă 26
2.5. Procese adiabatice. Ecuaţia politropă 28
2.6. Constante mecanice de material 29

Cap. 3. *Capacităţi calorice şi efecte termice* 32
3.1. Calorimetrie. Capacităţi calorice 32
3.1.1. Relaţii între capacităţile calorice C_P şi C_V 35
3.1.2. Variaţia capacităţii calorice cu temperatura şi presiunea 36
3.1.3. Unele relaţii de evaluare a capacităţilor calorice 37
3.2. Călduri de transformare 41
3.3. Călduri de amestecare şi călduri de dizolvare 43
3.4. Călduri de reacţie. Variaţia stoechiometrică a entalpiei. Avansarea reacţiei. 46
3.5. *Legea lui* Hess 50
3.5.1. Căldurile de formare şi căldurile de ardere 51
3.5.2. Reguli termochimice 52
3.6. Variaţia entalpiei şi căldurii de reacţie cu temperatura. *Legea lui* Kirchhoff 54

Cap. 4. *Entropia* 58
4.1. Principiul al doilea al termodinamicii 58
4.1.1. Scara termodinamică a temperaturilor 60
4.2. Entropia 61
4.2.1. Căldura necompensată şi entropia creată 62
4.3. Variaţia entropiei în procese termodinamice 63
4.3.1. Variaţia entropiei cu parametrii de stare 63
4.3.2. Unele relaţii între constantele termodinamice ale substanţelor 65
4.3.3. Variaţia entropiei la transformările de fază 66

Scanned with OKEN Scanner

4.3.4. Calculul variației entropiei cu temperatura, volumul și presiunea 66
4.3.5 Entropia gazului ideal 67
4.3.6. Entropia de amestecare 68
4.3.7. Entropia de reacție 69
4.4. *Postulatul lui* Planck. Valoarea absolută a entropiei 69
Cap. 5. *Energia liberă și entalpia liberă* 71
5.1. Energia liberă 71
5.2. Entalpia liberă 72
5.3. Variația potențialelor termodinamice cu parametrii de stare. *Ecuațiile* Gibbs-Helmholtz 73
5.4. Variația entalpiei libere de reacție cu temperatura. *Teorema calorică a lui* Nernst 74
5.5. Potențialele termodinamice F și G ale gazelor ideale 76
5.6. Potențial chimic 77
5.6.1. Condiția generală de echilibru într-un sistem eterogen 78
5.7. Entalpia liberă de reacție. Afinitatea chimică 79
5.7.1. Lucrul maxim de reacție. Calculul mărimilor de reacție ($\Delta^r G_{T.P}$, $\Delta^r S_{T.P}$ $\Delta^r H_{T.P}$) din tensiunea electromotoare a elementelor galvanice 81
5.7.2. Afinitatea chimică 85
Cap. 6. *Proprietățile termodinamice ale gazului real. Fugacitatea* 86
6.1. *Ecuația lui* van der Waals 86
6.2. Parametrii critici 88
6.3. Legea stărilor corespondente. Diagramele generalizate de compresibilitate. 89
6.4. Alte ecuații de stare. Ecuații viriale 93
6.4.1. Ecuații empirice de stare 93
6.4.2. Ecuații viriale 94
6.5. Fugacitatea 95
6.6. Destinderea adiabatică a gazelor 97

Partea a II-a

Soluții

Cap. 7. *Clasificarea termodinamică a soluțiilor* 101
7.1. Soluții ideale 102
7.1.1. Soluții perfecte. *Legea lui* Raoult 103
7.1.2. Soluții ideale diluate. *Legea lui* Henry 105
7.2. Soluții reale 107
7.2.1. Activitatea termodinamică 107
7.2.1.1. Coeficientul osmotic 111
7.2.1.2. Activitatea termodinamică în soluții de electroliți 112
7.2.2. Funcții termodinamice de exces 113
7.2.3. Calculul proprietăților de exces din ecuația Gibbs-Duhem 115
7.2.4. Ecuații empirice $Y^E = f$ (compoziție) 118
Cap. 8. *Proprietățile termodinamice ale soluțiilor. Metode de determinare a activităților termodinamic* 119
8.1. Presiunea de vapori a soluțiilor 119
8.2. Temperatura de fierbere și de solidificare a soluțiilor 121
8.2.1. Ecuația ebulioscopică 121
8.2.2. Ecuația crioscopică 123
8.2.3. Determinarea activităților termodinamice prin metode crioscopice și ebulioscopice 124
8.3. Presiunea osmotică 128

Scanned with OKEN Scanner

4.3.4. Calculul variației entropiei cu temperatura, volumul și presiunea 66
4.3.5 Entropia gazului ideal 67
4.3.6. Entropia de amestecare 68
4.3.7. Entropia de reacție 69
4.4. *Postulatul lui* Planck. Valoarea absolută a entropiei 69
Cap. 5. *Energia liberă și entalpia liberă* 71
5.1. Energia liberă 71
5.2. Entalpia liberă 72
5.3. Variația potențialelor termodinamice cu parametrii de stare. *Ecuațiile* Gibbs-Helmholtz 73
5.4. Variația entalpiei libere de reacție cu temperatura. *Teorema calorică a lui* Nernst 74
5.5. Potențialele termodinamice F și G ale gazelor ideale 76
5.6. Potențial chimic 77
5.6.1. Condiția generală de echilibru într-un sistem eterogen 78
5.7. Entalpia liberă de reacție. Afinitatea chimică 79
5.7.1. Lucrul maxim de reacție. Calculul mărimilor de reacție ($\Delta^r G_{T,P}$, $\Delta^r S_{T,P}$ $\Delta^r H_{T,P}$) din tensiunea electromotoare a elementelor galvanice 81
5.7.2. Afinitatea chimică 85
Cap. 6. *Proprietățile termodinamice ale gazului real. Fugacitatea* 86
6.1. *Ecuația lui* van der Waals 86
6.2. Parametrii critici 88
6.3. Legea stărilor corespondente. Diagramele generalizate de compresibilitate. 89
6.4. Alte ecuații de stare. Ecuații viriale 93
6.4.1. Ecuații empirice de stare 93
6.4.2. Ecuații viriale 94
6.5. Fugacitatea 95
6.6. Destinderea adiabatică a gazelor 97

Partea a II-a

Soluții

Cap. 7. *Clasificarea termodinamică a soluțiilor* 101
7.1. Soluții ideale 102
7.1.1. Soluții perfecte. *Legea lui* Raoult 103
7.1.2. Soluții ideale diluate. *Legea lui* Henry 105
7.2. Soluții reale 107
7.2.1. Activitatea termodinamică 107
7.2.1.1. Coeficientul osmotic 111
7.2.1.2. Activitatea termodinamică în soluții de electroliți 112
7.2.2. Funcții termodinamice de exces 113
7.2.3. Calculul proprietăților de exces din ecuația Gibbs-Duhem 115
7.2.4. Ecuații empirice $Y^E = f$ (compoziție) 118
Cap. 8. *Proprietățile termodinamice ale soluțiilor. Metode de determinare a activităților termodinamice* 119
8.1. Presiunea de vapori a soluțiilor 119
8.2. Temperatura de fierbere și de solidificare a soluțiilor 121
8.2.1. Ecuația ebulioscopică 121
8.2.2. Ecuația crioscopică 123
8.2.3. Determinarea activităților termodinamice prin metode crioscopice și ebulioscopice 124
8.3. Presiunea osmotică 128

Scanned with OKEN Scanner

8.4. Unele aplicații ale ecuațiilor limită. Proprietăți coligative 130
8.5. Determinarea activităților termodinamice și a funcțiilor termodinamice de exces prin metoda tensiunilor electromotoare 133
8.5.1. Activitatea HCl în soluție apoasă 133
8.5.2. Activitatea AgCl în amestecul topit $AgCl(x_1) + KCl(x_2)$ 134
8.6. Repartiția unei substanțe între doi solvenți 135
8.7. Solubilitatea gazelor în lichide și solide 137

Partea a III-a

Echilibrul de faze în sisteme eterogene

Cap. 9 *Termodinamica transformărilor de fază. Sisteme monocomponente* 139
9.1. Legea fazelor 139
9.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor monocomponente 140
9.3. Termodinamica transformărilor de fază 143
9.3.1. Transformări de fază de ordinul *I. Legea* Clausius-Clapeyron. 144
9.3.1.1. Topirea. Transformările polimorfe 144
9.3.1.2. Vaporizarea și sublimarea 145
9.3.1.3. Efectul gazului inert asupra presiunii de vapori 149
9.3.2. Transformări de fază de ordinul *II. Ecuațiile lui* Ehrenfest 150
Cap. 10. *Sisteme multicomponente: echilibrul solid (sau lichid)-lichid* 152
10.1. Diagrame de echilibru în sisteme bivomponente 152
10.1.1. Sisteme cu un singur eutectic 152
10.1.2. Diagrame de echilibru cu compuși definiți 156
10.1.3. Sisteme cu soluții solide 158
10.1.3.1. Sisteme cu solubilitate parțială în fază solidă 159
10.1.4. Sisteme cu miscibilitate parțială în faza lichidă 161
10.2. Sisteme ternare 165
10.2.1. Reprezentarea compozițiilor. Triunghiul Gibbs-Roozeboom. 165
10.2.2. Sisteme ternare solid-lichid 166
10.2.3. Sisteme ternare cu miscibilitate parțială în stare lichidă 169
10.3. Condițiile de stabilitate în sisteme eterogene
Calculul termodinamic al diagramelor de echilibru 172
10.3.1. Stabilitate termodinamică. Metastabilitate 172
10.3.2. Calculul diagramelor de echilibru prin metoda entalpiei libere 173
10.3.2.1. Miscibilitate limitată în stare lichidă 174
10.3.2.2. Exemple de aplicare a metodei entalpiei libere la construirea diagramelor de echilibru 176
Cap. 11. *Echilibrul lichid-vapori* 177
11.1 Amestecuri de lichide nemiscibile 177
11.2. Amestecuri de lichide total miscibile 179
11.2.1. Amestecuri ideale. Curbele presiune de vapori-compoziție și temperatură-compoziție 180
11.2.2. Amestecuri neideale 182
11.2.2.1. Amestecuri azeotrope 183
11.2.2.2. *Legile* Gibbs-Konovalov 185

Partea a IV-a

Echilibrul chimic

Cap. 12. *Constanta de echilibru și entalpia liberă de reacție* 187
12.1. Izoterma de reacție 187
12.1.1. Echilibrul chimic în fază gazoasă ideală. Constanta K_P 188
12.1.2. Alte constante de echilibru 192

Scanned with OKEN Scanner

12.1.3. Legea acțiunii maselor 193
12.1.4. Echilibrul chimic în fază gazoasă reală. Constanta *Kf* 194
12.2. Influența diferiților factori asupra echilibrului chimic 194
12.2.1. Influența temperaturii asupra echilibrului chimic 194
12.2.1.1. Variația constantei de echilibru cu temperatura 194
12.2.1.2. Variația avansării de echilibru cu temperatura 197
12.2.2. Influența presiunii asupra echilibrului chimic 198
12.2.2.1. Variația constantei de echilibru cu presiunea 198
12.2.2.2. Variația avansării de echilibru cu presiunea 199
12.2.3. *Principiul* Le Chatelier-Braun 199
Cap. 13. *Compoziția de echilibru chimic* 200
13.1. Calculul compoziției de echilibru în sisteme gazoase 200
13.1.1. Reacție chimică la T și P constante 200
13.1.2. Reacție chimică la T și V constante 207
13.1.3. Reacție chimică în condiții adiabatice la P constant 208
13.2. Echilibrul chimic în soluții 210
13.2.1. Constanta de echilibru în soluții 210
13.2.2. Entalpia liberă standard de formare a substanțelor în stare condensată 212
13.2.3. Entalpia liberă standard de formare în soluții 213
13.3. Echilibrul chimic în sisteme eterogene 214
13.3.1. Reacții solid-gaz 214
13.3.2. Disocierea termică a unor combinații solide 216
13.3.3. Reacții lichid-gaz 217

Partea a V-a

Termodinamica statistică. Proprietățile cinetico-moleculare ale materiei

Cap. 14. *Termodinamica statistică a sistemelor de particule independente* 219
14.1. Microstare, macrostare. Probabilitate termodinamică 219
14.2. Modele statistice 220
14.3. Legile de distribuție Boltzmann-Planck, Bose-Einstein, Fermi-Dirac 222
14.4. Funcția de partiție moleculară 224
14.5. Semnificația statistică a entropiei 226
14.6. Legătura între funcțiile termodinamice și funcția de partiție moleculară. 228
Cap. 15. *Termodinamica statistică a sistemelor de particule dependente* 231
15.1. Spațiul de (stare de fază) 231
15.2. Funcția de distribuție 232
15.3. *Teorema lui* Liouville. Echilibrul statistic 233
15.4. Media statistică. Condiții de normare 234
15.5. Ansamblele statistice de echilibru 236
15.5.1. Ansamblul microcanonic 236
15.5.2. Ansamblul canonic (distribuția canonică) Gibbs 237
15.6. Legătura cu funcțiile termodinamice 238
Cap. 16. *Evaluarea funcției de partiție moleculare* 242
16.1. Grade de libertate moleculare. Factorizarea funcției de partiție moleculare. 242
16.1.1. Nivelul zero al energiei 243
16.1.2. Grade de libertate neexcitate și clasice 243
16.2. Funcția de partiție de translație 244
16.3. Funcția de partiție nucleară (a spinului nuclear) 245
16.4. Funcția de partiție electronică 246
16.5. Funcția de partiție de rotație (aproximarea de moleculă rigidă) 247

Scanned with OKEN Scanner

16.5.1. Molecule liniare 247
16.5.2. Molecule neliniare 249
16.6. Funcția de partiție de vibrație (oscilatorul armonic) 250
16.6.1. Molecule liniare 250
16.6.2. Molecule neliniare 251
16.7. Rotația-vibrația generală 251
Cap. 17. *Gazul ideal* 253
17.1. Teoria cinetico-moleculară a gazului ideal 253
17.1.1. Legea de distribuție a vitezelor Maxwell-Boltzmann 253
17.1.1.1. Viteze medii ale moleculelor 256
17.1.2. Legea de distribuție a energiilor 259
17.1.2.1. Echipartiția energiei pe grade de libertate 260
17.1.2.2. Numărul de molecule activate 261
17.1.3. Drum liber mediu. Ciocniri intermoleculare 261
17.2. Calculul statistic al funcțiilor termodinamice la gazul ideal 264
17.2.1. Contribuția translației 264
17.2.2. Contribuția rotației 265
17.2.3. Contribuția vibrației (oscilatorul armonic) 266
17.2.4. Contribuția gradelor de libertate nucleare și electronice 267
17.2.5. Entropia gazului ideal 268
17.2.5.1. Gaze intermonoatomice 268
17.2.5.2. Gaze bi și poliatomice 269
17.2.6. Capacitatea calorică a gazului ideal 272
17.2.7. Funcția de entalpie liberă la gaze ideale 274
17.2.8. Calculul statistic al constantei de echilibru la reacții în fază gazoasă 274
Cap. 18. *Gazul real. Forțe intermoleculare* 280
18.1. Forțe intermoleculare 280
18.1.1. Interacțiuni dipol-dipol (efecte de orientare) 281
18.1.2. Forțe de inducție 281
18.1.3. Forțe de dispersie 282
18.1.4. Forțe repulsive 283
18.1.5 Potențiale inter-moleculare empirice 283
18.2 Integrala de configurație 286
18.3. Calculul integralei de configurație pentru gazul real 287
18.4. Presiunea gazului real 290
18.4.1. Semnificația constantelor *a* și *b* din *ecuația* van der Waals 290
Cap. 19. *Starea solidă* 293
19.1. Legătura cristalină. Cristale ionice 293
19.1.1. Calculul energiei de rețea pe baza potențialului de interacțiune 295
19.1.2. Calculul termodinamic al energiei de rețea. *Ciclul* Haber-Born 299
19.2. Proprietăți termice ale solidelor (cristalelor) 300
19.2.1. Moduri normale de vibrație. Distribuția frecvențelor 300
19.2.2. Funcția de partiție de vibrație a cristalului. Funcții termodinamice 301
19.2.3. Modelul Einstein 302
19.2.4. Modelul Debye 303
19.3. Solidul real. Defecte de rețea 307
Cap. 20. *Starea lichidă* 309
20.1. Proprietăți de echilibru ale lichidelor 309
20.2. Modelul cinetic al lichidului 311
20.3. Modele cristaline (celulare) ale lichidelor 313
20.4. Modelul soluțiilor strict regulare 317

Scanned with OKEN Scanner

Partea a VI-a

Fenomene de suprafață

Cap. 21 *Tensiunea superficială* 323

21.1. Proprietăți termodinamice de szuprafață 323
21.2. Variația tensiunii superficiale cu temperatura 327
21.3. Variația tensiunii superficiale cu densitatea. Parachorul 328
21.4. Variația tensiunii superficiale cu viscozitatea,presiunea și compresibilitatea. 330
21.5. Fenomene capilare 330
21.5.1. Udarea suprafețelor 330
21.5.2. Ascensiunea și depresiunea capilară 332

Cap. 22. *Adsorbția* 333

22.1. Generalități 333
22.2. Adsorbția în sisteme omogene (soluții) 334
22.2.1. Filme superficiale 337
22.3. Adsorbția în sistem eterogen solid-gaz. *Izotermele* Langmuir, *BET*. 338
22.4. Adsorbția din soluții pe adsorbanți solizi 345

Partea a VII-a

Procese ireversibile

Cap. 23. *Semnificația cinetico-moleculară a fenomenelor de transport* 348

23.1. Generalități 348
23.2. Fenomene de transport în gaze 351
23.2.1. Ecuația generală a fenomenelor de transport 351
23.2.2. Semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de viscozitate 351
23.2.3. Coeficientul de conductibilitate termică 352
23.2.4. Coeficientul de difuzie 354
23.3. Fenomene de transport în solide 354
23.3.1. Difuzia în solide 355
23.4. Viscozitatea și difuzia în lichide 357
23.4.1. Viscozitatea lichidelor 357
23.4.2. Difuzia în lichide 359
23.4.3. Modele quasicristaline ale fenomenelor de transport în lichide 360

Cap. 24. *Termodinamica proceselor ireversibile*

24.1. Sursa de entropie. Formularea locală a principiului al doilea al termodinamicii 363
24.2. Ecuațiile generale ale bilanțului 364
24.3. Ecuația bilanțului de masă 366
24.4. Ecuația bilanțului de energie și de impuls 369
24.5. Calculul sursei de entropie. Fluxuri și forțe termodinamice 370
24.6. Ecuațiile fenomenologice. Ecuația de reciprocitate 371
24.6.1. Efecte încrucișate. *Teorema lui* Curie. Principiul de reciprocitate al lui Onsager 373
24.7. Starea staționară 374
24.8. Unele aplicații ale termodinamicii proceselor ireversibile 376
24.8.1. Conductibilitatea termică 376
24.8.2. Difuzia 377
24.8.3. Termodifuzia. *Efectul* Dufour 378
24.8.4. Reacții chimice 380

Scanned with OKEN Scanner

Partea a VIII-a

Cinetica chimică

Cap. 25. *Cinetica formală a reacţiilor omogene simple* 383
25.1. Mecanism, viteză şi ordin de reacţie 383
25.2. Reacţii de ordin 1 386
25.3. Reacţii de ordin 2 388
25.4. Reacţii de ordin 3 392
25.5. Reacţii de ordin zero 393
25.6. Reacţii de ordin fracţionar şi ordin superior 394
25.7. Determinarea ordinelor de reacţie 394
25.7.1. Metode de determinare a ordinului de reacţie prin integrare 395
25.7.2. Metoda diferenţială (v a n't H o f f) de determinare a ordinului de reacţie 396
25.7.3. Metode bazate pe degenerarea ordinului de reacţie 397
25.7.4. Metoda parametrilor adimensionali (P o w e l l) 398
25.8. Cinetica reacţiilor în condiţii dinamice 399
25.8.1. Reactorul tubular 399
25.8.2. Reactorul cu agitare perfectă 401
Cap. 26. *Teoria vitezelor de reacţie* 404
26.1 Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie 404
26.2. Teoria activării prin ciocniri 405
26.3 Teoria vitezelor absolute de reacţie 408
26.3.1. Metoda stărilor de tranziţie 408
26.3.2. Semnificaţia factorului preexponenţial şi a factorului steric 412
26.3.2.1. Aplicaţii ale teoriei vitezelor absolute de reacţie 412
26.3.3. Parametrii termodinamici de activare 415
26.4. Reacţii monomoleculare în fază gazoasă 416
26.5. Reacţii trimoleculare în fază gazoasă 420
Cap. 27. *Cinetica formală a reacţiilor compuse* 423
27.1. Reacţii opuse 423
27.1.1. Reacţii opuse de ordin 1 424
27.1.2. Reacţii opuse de ordin 2 426
27.1.3. Reacţii opuse de ordin 1 şi 2 427
27.1.4. Influenţa temperaturii asupra reacţiilor opuse 428
27.2. Reacţii paralele ireversibile 429
27.2.1. Reacţii gemene (jumelate) 429
27.2.2. Reacţii concurente (competitive) 431
27.3. Reacţii succesive 432
27.4. Reacţii complexe succesive-opuse 436
27.5. Metoda stării quasi-staţionare 437
Cap. 28. *Rcacţii în lanţ* 440
28.1. Mecanismul reacţiilor chimice înlănţuite 440
28.1.1. Lungimea lanţului. Viteza de reacţie 442
28.2. Reacţii cu lanţuri drepte 444
28.2.1. Formarea acidului bromhidric din elemente 444
28.2.2. Compararea ecuaţiilor cinetice de formare a hidracizilor 446
28.2.3. Descompuneri termice ale substanţelor organice 448
28.2.3.1. Cinetică de ordin 1 448
28.2.3.2. Cinetică de ordin 3/2 450
28.2.3.3. Cinetică de ordin 1/2 451
28.2.3.4. Scheme cinetice generale 451

Scanned with OKEN Scanner

28.3. Reacţii cu lanţuri ramificate 452
28.3.1. Reacţii hidrogen-oxigen 455
28.3.2. Arderea hidrocarburilor 456
Cap. 29. *Cinetica reacţiilor de polimerizare şi policondensare* 457
29.1. Polimerizare prin radicali 458
29.1.1. Copolimerizare 462
29.1.2. Polimerizări ionice 463
29.2. Reacţii de policondensare 463
Cap. 30. *Reacţii în soluţii* 466
30.1. Influenţa mediului asupra vitezelor de reacţie 466
30.2. Aplicarea teoriei complexului activat. *Ecuaţia* Brönsted-Bjerrum. 469
30.2.1. Influenţa solvatării asupra vitezei de reacţie 469
30.3. Reacţii între ioni şi între dipoli 471
30.4. Influenţa tăriei ionice. Efect de sare 474
30.5. Influenţa temperaturii şi presiunii asupra vitezei de reacţie în soluţie.... 476
30.6. Influenţa substituenţilor asupra vitezelor de reacţie..... 477
30.6.1. Relaţii liniare ale entalpiei libere 477
Cap. 31. *Cataliză* 480
31.1. Cataliza omogenă 481
31.1.1. Energiile de activare ale reacţiilor catalizate 484
31.1.2. Cataliza de oxido-reducere. Efect promotor 484
31.1.3. Cataliza prin acizi şi baze 485
31.2. Cataliza enzimatică 487
31.2.1. Influenţa concentraţiei 488
31.2.2. Influenţa *p*H-ului 490
31.2.3. Influenţa temperaturii 491
31.3. Cataliza eterogenă 492
31.3.1. Mecanismul catalizei eterogene 493
31.3.1.1. Reacţii simple 493
31.3.1.2. Reacţii compuse 495
31.3.2. Influenţa temperaturii asupra reacţiilor de suprafaţă..... 497

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

FUNCȚIILE TERMODINAMICE

Funcțiile termodinamice — energia internă U, entalpia H, entropia S, energia liberă F și *entalpia liberă G*, oferă calea cea mai generală de abordare a problemelor de chimie fizică. Ele pot fi *definite* fie *pe cale statistică*, fie *pe cale fenomenologică*. În această lucrare s-a ales *calea clasică fenomenologică de definire a funcțiilor termodinamice pe baza principiului întîi și al doilea al termodinamicii*.

Părțile I pînă la IV ale cursului constitue *termodinamica chimică fenomenologică*. Principiile termodinamicii au fost stabilite prin generalizarea unor observații experimentale; ele nu fac nici o ipoteză cu privire la structura cinetică-moleculară a materiei. De aici rezultă avantajele și limitele termodinamicii fenomenologice; ea nu poate furniza informații directe asupra proprietăților cinetico-moleculare ale materiei, în schimb ecuațiile termodinamicii fenomenologice au un caracter foarte general și exact.

Semnificația cinetico-moleculară și statistică a funcțiilor termodinamice este tratată în partea a V-a a cursului. O funcție termodinamică generalizată poate fi scrisă sub forma $Y = f(T, P, n_i, \lambda_l, s, t)$, unde $i = 1, 2 \ldots$ și $l = 1, 2 \ldots$, T și P au semnificațiile cunoscute, n_i caracterizează compoziția sistemului neafectată de reacții chimice, λ_l — avansarea reacțiilor chimice, s — suprafața și t — timpul.

În termodinamica chimică clasică nu intră variabila timp, considerîndu-se fie procese reversibile, fie sisteme în stare de echilibru. *Variația funcțiilor termodinamice în timp*, este tratată în *termodinamica proceselor ireversibile* (partea a VII-a). *Suprafața* este luată în considerare ca variabilă numai la studiul fenomenelor de suprafață (partea a VI-a).

În termodinamica chimică fenomenologică se tratează *variația funcțiilor termodinamice cu temperatura și presiunea* (partea I), cu compoziția (în partea a II-a și a III-a) și cu avansarea reacțiilor chimice (partea a IV-a).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1.1. SISTEME TERMODINAMICE

În termodinamică se izolează, imaginar sau real, corpurile care formează obiectul studiului întreprins, de restul corpurilor. Corpul sau ansamblul de corpuri izolat se numește *sistem termodinamic*. Corpurile din afara sistemului formează mediul exterior.

Sistemele care schimbă energie și masă cu mediul exterior se numesc *sisteme deschise* sau *neizolate*.

Sistemele care nu schimbă nici energie nici masă cu mediul sînt *sisteme închise* numite *sisteme izolate*.

Sistemul care nu schimbă căldură este un sistem *izolat adiabatic*, iar cel care nu schimbă masă este un sistem *izolat diatermic*.

Sistemul care are aceleași proprietăți în toate punctele sale se numește *sistem omogen*, iar cel care are aceleași proprietăți numai în anumite domenii se numește *sistem eterogen*. Domeniul omogen al unui sistem, limitat de suprafețe la care are loc variația discontinuă a proprietăților, se numește *fază*. Deci, un sistem omogen este format dintr-o singură fază, iar un sistem eterogen este format din două sau mai multe faze.

De exemplu, apa lichidă sau o soluție de zahăr în apă reprezintă sisteme omogene *(monofazice)*; apa în echilibru cu vaporii săi sau soluția saturată de zahăr cu apă în echilibru cu cristale de zahăr reprezintă sisteme eterogene *(bifazice)*. Pentru sistemul apă-vapori, suprafața de separare este continuă, în timp ce pentru soluția saturată-cristale, suprafața de separare este discontinuă; în ambele cazuri însă sistemele sînt bifazice.

Sistemele pot fi formate din unul sau mai mulți componenți fiind denumite: *sisteme monocomponente*, *sisteme bicomponente (binare)*, *sisteme tricomponente (ternare)*, *sisteme tetracomponente (cuaternare)* ș.a.m.d. Sistemele monocomponente sînt substanțe pure, iar celelalte sînt amestecuri. *Amestecurile* pot fi *omogene* și în acest caz se numesc *soluții*, sau *eterogene* cînd sînt denumite *amestecuri mecanice*.

1.2. MĂRIMI TERMODINAMICE

Proprietățile unui sistem termodinamic se exprimă prin diferite *mărimi*. Mărimile independente de cantitatea de substanță din sistem sînt numite *mărimi intensive*, iar cele dependente de cantitatea de substanță din sistem se numesc *mărimi extensive*. Ca exemple de mărimi intensive pot fi date presiunea și temperatura unui sistem, iar ca exemplu de mărimi extensive volumul, masa, energia internă a sistemului etc.

Mărimile extensive pot fi raportate la cantitatea de substanță, în acest caz numindu-se *mărimi specifice*, sau la numărul de moli, cînd se numesc *mărimi molare*.

De exemplu, raportînd volumul unei cantități de apă (exprimat în cm^3) la masa apei (exprimată în grame) se obține volumul specific al apei, ($\simeq 1\ cm^3/g$); sau la numărul de moli se obține volumul molar ($\simeq 18\ cm^3/mol$).

Scanned with OKEN Scanner

Starea unui sistem poate fi definită prin totalitatea proprietăților sale termodinamice.

Starea unui sistem termodinamic caracterizată prin proprietăți macroscopice invariabile se numește *stare de echilibru termodinamic*. Invariabilitatea în timp a proprietăților nu se datorează unor cauze exterioare.

Proprietățile termodinamice pot fi variabile independente — *parametri de stare* (presiune, P, volum molar, V, temperatură, T) sau variabile dependente — *funcții de stare* (energie internă, U, entalpie, H, entropie, S, energie liberă, F, entalpie liberă, G).

Parametrii de stare sînt corelați prin *ecuații de stare*. De exemplu ecuația de stare a gazului perfect este:

$$PV = RT, \tag{1.1}$$

iar forma generală a ecuației de stare:

$$F(P, V, T) = 0. \tag{1.2}$$

În acest caz pentru a caracteriza starea sistemului sînt necesari numai doi parametri de stare cel de al treilea putînd fi calculat din ecuația de stare.

Parametrii termodinamici de stare se pot obține din măsurători directe, spre deosebire de funcțiile de stare care se obțin prin calcul.

Introducerea funcțiilor termodinamice enumerate mai sus a permis dezvoltarea termodinamicii chimice moderne bazată pe *metoda funcțiilor termodinamice*.

O altă cale de rezolvare a problemelor termodinamice este *metoda ciclurilor*, care se utilizează în special în termotehnică.

1.3. VARIABILE DE STARE

Atît parametrii de stare cît și funcțiile de stare se bucură de o serie de proprietăți matematice comune putînd fi tratate ca *variabile de stare*.

Dacă $z(x, y)$ este o funcție de stare care depinde de parametrii x, y, proprietățile funcției z sînt:

— Variația mărimii z, într-un proces oarecare, depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, putînd fi notată cu Δz:

$$\int_1^2 \mathrm{d}z = \Delta z = z_2 - z_1, \tag{1.3}$$

unde z_2 și z_1 sînt valorile funcției în starea finală și inițială.

— Variația infinitezimală a funcției, $\mathrm{d}z$, este o diferențială totală exactă, adică:

$$\mathrm{d}z = M(x, y)\,\mathrm{d}x + N(x, y)\,\mathrm{d}y, \tag{1.4}$$

unde:

$$M = (\partial z/\partial x)_y; \; N = (\partial z/\partial y)_x; \tag{1.5}$$

coeficienții M și N satisfăcînd condiția:

$$(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y, \tag{1.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce este echivalent cu:

$$(\partial M/\partial y)_x = \partial^2 z/\partial x \partial y \text{ și } (\partial N/\partial x)_y = \partial^2 z/\partial y \partial x, \qquad (1.6,\ a)$$

deoarece valoarea derivatelor nu depinde de ordinea derivării.

— Într-un proces ciclic, variația totală a mărimii de stare este nulă:

$$\Delta z = 0 \quad (\text{starea } 1 = \text{starea } 2). \qquad (1.7)$$

Dacă funcția de stare z este constantă, din (1.4) rezultă:

$$(\partial z/\partial x)_y \, dx + (\partial z/\partial y)_x \, dy = 0, \qquad (1.8)$$

sau:

$$(\partial z/\partial x)_y \cdot (\partial x/\partial y)_z + (\partial z/\partial y)_x = 0. \qquad (1.8,\ a)$$

Înmulțind relația (1.8, a) cu $(\partial y/\partial z)_x$ se obține:

$$(\partial z/\partial x)_y \cdot (\partial x/\partial y)_z \cdot (\partial y/\partial z)_x = -1. \qquad (1.9)$$

Relațiile de tip (1.3) ÷ (1.9) au numeroase aplicații în termodinamica chimică.

1.4. MĂRIMI PARȚIAL MOLARE

Proprietățile extensive ale unei faze constituite din mai mulți componenți sînt funcții de parametrii de stare și de numărul de moli ai componenților.

Notînd cu Y o proprietate termodinamică extensivă (V, U, H, S, F, G ...) a sistemului se poate scrie:

$$Y = f(P,\ T,\ n_1,\ n_2 \ldots n_i \ldots),$$

$n_1, n_2, \ldots, n_i$ reprezintă numărul de moli ai componenților.

Dacă Y este o funcție de stare, dY va fi o diferențială totală exactă redată de o relație de tip:

$$dY = (\partial Y/\partial T)_{P,n_1,n_2..n_i} \ldots dT + (\partial Y/\partial P)_{T,n_1,n_2..n_i} \ldots dP + (\partial Y/\partial n_1)_{T,P,n_2 \ldots n_i} \ldots dn_1 +$$
$$+ (\partial Y/\partial n_2)_{T,P,n_1,n_3..n_i..} dn_2 + \ldots + (\partial Y/\partial n_i)_{T,P,n_j(j\neq i)} dn_i + \ldots, \qquad (1.10)$$

$$(\partial Y/\partial n_i)_{T,P,n_j(j\neq i)} = \overline{Y}_i \qquad (1.11)$$

$\overline{Y}_i$, derivata parțială a mărimii Y în raport cu numărul de moli ai componentului i (la T, P, n_j constante) se numește *mărime parțială molară*. Indicația $j \neq i$ arată că j ia toate valorile cu excepția lui i, care este componentul variabil.

Această mărime reprezintă variația proprietății Y a amestecului datorită adăugării la (T și P constante) a unui mol de substanță i, la o cantitate foarte mare de amestec pentru ca sistemul să-și mențină compoziția constantă.

La $P = const.$ și $T = const.$, înlocuind în ecuația (1.10) expresia (1.11) rezultă:

$$dY_{T,P} = \overline{Y}_1 dn_1 + \overline{Y}_2 dn_2 + \ldots \overline{Y}_i dn_i + \ldots = \sum_i \overline{Y}_i dn_i. \qquad (1.12)$$

Prin integrarea acestei relații la compoziție constantă se obține:

$$Y_{T,P} = \overline{Y}_1 n_1 + \overline{Y}_2 n_2 + \ldots + \overline{Y}_i n_i + \ldots = \sum_i \overline{Y}_i n_i. \qquad (1.13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea molară a proprietății Y (1 mol soluție) se obține raportînd mărimea extensivă Y, la numărul total de moli ai amestecului $\left(\sum_i n_i\right)$:

$$Y_{T,P}/\sum_i n_i = Y_{T,P}\ (1 \text{ mol soluție}) = \sum_i \overline{Y}_i x_i. \qquad (1.14)$$

Ecuațiile (1.13) și (1.14) permit calcularea valorii integrale Y, cînd se cunosc mărimile ei parțial molare.

Mărimile parțial molare, $\overline{Y}_i$, sînt funcții de compoziția sistemului. Deci, pentru un sistem căruia îi variază atît cantitatea totală cît și compoziția, diferențiala proprietății Y la $T = const.$ și $P = const.$ va fi:

$$(dY)_{T,P} = \overline{Y}_1\, dn_1 + \overline{Y}_2 dn_2 + \ldots + \overline{Y}_i\, dn_i + n_1 d\overline{Y}_1 + n_2 d\overline{Y}_2 + \ldots + n_i d\overline{Y}_i + \ldots \qquad (1.15)$$

Compararea ecuațiilor (1.12) cu (1.15) duce la următorul rezultat:

$$n_1 d\overline{Y}_1 + n_2 d\overline{Y}_2 + \ldots n_i d\overline{Y}_i + \ldots = 0. \qquad (1.16)$$

Relația (1.16) mai poate fi scrisă și în următoarele forme:

$$\sum_i n_i d\overline{Y}_i = 0 \quad (1.16, a) \text{ sau } \sum_i x_i d\overline{Y}_i = 0. \qquad (1.16, b)$$

Ecuația (1.16) este numită *ecuație* Gibbs-Duhem. Această ecuație este utilizată pentru calculul lui $\overline{Y}_i$ cînd se cunosc toate celelalte mărimi parțial molare $\overline{Y}_j$.

În multe cazuri se pot obține ușor mărimile integrale, dar cele parțial molare sînt mai greu accesibile experimental. Se dă în continuare o metodă de calcul al mărimilor parțial molare la amestecurile binare.

Pentru un amestec binar ecuația (1.12) devine:

$$dY_{T,P} = \overline{Y}_1\, dn_1 + \overline{Y}_2\, dn_2. \qquad (1.17)$$

Relația transcrisă pentru un mol de amestec este:

$$dY_{T,P}(1 \text{ mol soluție}) = \overline{Y}_1 dx_1 + \overline{Y}_2 dx_2, \qquad (1.17, a)$$

iar valoarea molară integrală a funcției, Y (1 mol soluție), este:

$$Y_{T,P}(1 \text{ mol soluție}) = x_1\overline{Y}_1 + x_2\overline{Y}_2. \qquad (1.18)$$

Înmulțind ecuația (1.17, a) cu $1/dx_2$ și ținînd seama că $dx_1 = -\,dx_2$, deoarece $x_1 + x_2 = 1$ se obține:

$$dY\ (1 \text{ mol soluție})/dx_2 = -\,\overline{Y}_1 + \overline{Y}_2 \qquad (1.19)$$

Din ecuațiile (1.19) și (1.17, a) rezultă:

$$\overline{Y}_1 = Y(1 \text{ mol soluție}) - x_2\, dY\ (1 \text{ mol soluție})/dx_2, \qquad (1.20)$$

$$\overline{Y}_2 = Y\ (1 \text{ mol soluție}) + (1 - x_2)\, dY\ (1 \text{ mol soluție})/dx_2. \qquad (1.20, a)$$

Ecuațiile (1.20) se pot rezolva pe cale grafică. În figura 1.1 este reprezentată variația proprietății integrale molare Y în funcție de compoziția sistemului. Pentru a determina mărimea parțial molară la compoziția x_2 se duce tangenta în punctul a. Valorile ordonatelor corespunzătoare com-

59576.

Scanned with OKEN Scanner

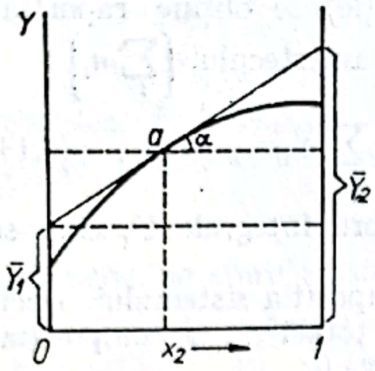


Fig. 1.1. Determinarea mărimilor parțial molare prin metoda ordonatei la origine.

pozițiilor $x_2 = 0$ și $x_2 = 1$ reprezintă mărimile parțial molare $\bar{Y}_1$ și $\bar{Y}_2$, deoarece dY/dx_2 este tangenta unghiului α.

Dacă ne referim, de exemplu, la volum vom avea, pentru volumul parțial molar:

$$\bar{V}_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_j}.$$

Dacă la un volum foarte mare de amestec din 2 metale topite $M_1(x_1) + M_2(x_2)$, cu volumele molare ale metalelor pure, respectiv V_1^0 și V_2^0 se adaugă încă 1 mol din M_1, vom avea 2 cazuri: cînd nu există nici un fel de interacțiune între cele 2 metale și volumul total crește cu V_1^0 sau cînd la amestecare, datorită interacțiunilor, intervine o dilatare sau o contractare și volumul nu crește aditiv, ci apare o abatere de la aditivitate.

În ultimul caz volumul variază cu $\bar{V}_1 \neq V_1^0$, iar diferența: $\bar{V}_1 - V_1^0 = \bar{V}_1^E$, se numește *volum parțial molar de exces* și măsoară abaterea sistemului de la comportarea ideală. Această mărime $\bar{V}_1^E$ depinde de compoziția amestecului și de aceea este foarte util să fie exprimată printr-o expresie parțial molară.

Dacă amestecul s-ar comporta ideal, volumul total (integral) al soluției ar fi aditiv adică, pentru un mol:

$$V^{id} = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0.$$

Dar și volumul total al soluției poate avea abateri de la aditivitate, iar diferența $V^E = V - V^{id}$ se numește *volumul integral de exces*.

În figura 1.2. este ilustrată comportarea unui amestec de metale topite care are *abateri negative* de la comportarea ideală, adică $\bar{V}_i < V_i^0$. Liniile punctate orizontale reprezintă volumele parțial molare „ideale", diagonala punctată este volumul integral ideal, iar liniile pline arată comportarea reală.

În figura 1.3 sînt reprezentate volumele parțial molare de exces și cel integral.

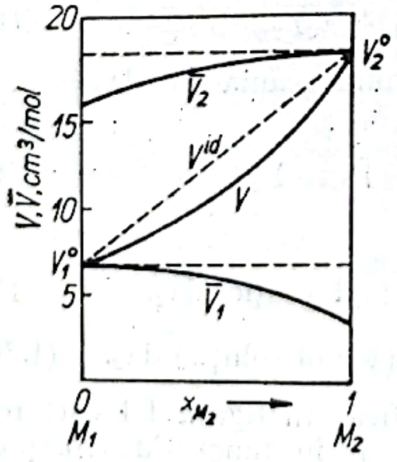


Fig. 1.2. Volumele parțial molare și volumul integral al soluției.

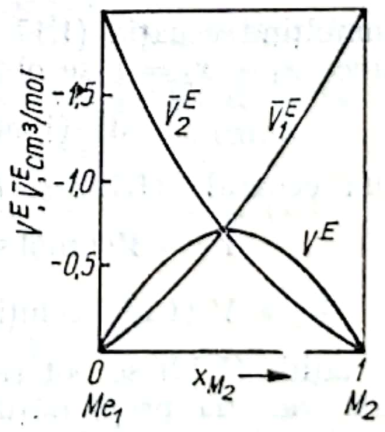


Fig. 1.3. Volume de exces.

Scanned with OKEN Scanner

1.5. PROCESE TERMODINAMICE. PROCES REVERSIBIL ȘI PROCES IREVERSIBIL

Orice modificare a stării unui sistem termodinamic, determinată de variația unuia sau a mai multor parametri de stare, se numește *proces termodinamic*. Procesele termodinamice pot să aibă loc pe cale reversibilă sau ireversibilă.

Procesul termodinamic prin care sistemul revine la starea inițială fără ca în mediul exterior să rămînă vreo schimbare se numește *proces reversibil*.

Orice transformare termodinamică care nu îndeplinește această condiție este un *proces ireversibil*.

Procesele reversibile au următoarele însușiri:

— *în cursul proceselor reversibile sistemul efectuează lucrul mecanic maxim;*

— *procesele reversibile au loc printr-un șir continuu de stări de echilibru.*

Pentru ilustrare să luăm un exemplu foarte simplu. Să considerăm un cilindru prevăzut cu un piston mobil în care se găsește un mol gaz (fig. 1.4). Sistemul trece (în condiții izoterme și fără frecare) din starea P_1, V_1 în starea P_2, V_2.

Să presupunem că în starea *1* sistemul este echilibrat cu ajutorul unor discuri (fig. 1.4). Scoatem un număr de discuri pînă cînd sistemul ajunge în starea *2*. De cîte ori s-a scos un disc sistemul a făcut un lucru mecanic împotriva presiunii exterioare (P_{ext}) egal cu $L = P_{ext}\Delta V$, iar lucrul mecanic total L_{12} este dat de suprafața hașurată din figura 1.5. Pentru a readuce

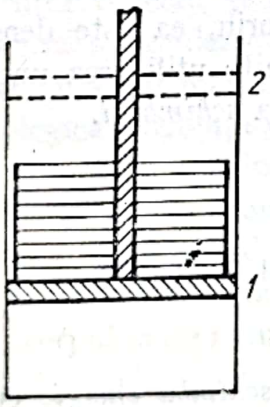


Fig. 1.4. Dilatarea izotermă a unui gaz.

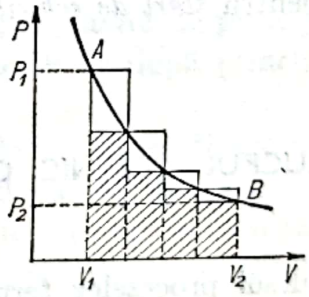


Fig. 1.5. Diagrama *P-V* pentru dilatarea ireversibilă și reversibilă a unui gaz.

sistemul la starea inițială putem repune discurile pe piston. Sistemul va parcurge transformările date de linia frîntă superioară din figura 1.5. De această dată se cheltuiește din mediul exterior lucrul mecanic L_{21} care, după cum reiese din figura 1.5, este mai mare decît L_{12}. Deci, pentru revenirea

Scanned with OKEN Scanner

sistemului la starea inițială, în mediul exterior are loc o schimbare cu un consum de lucru mecanic și procesul este ireversibil.

Putem să imaginăm și o trecere reversibilă de la starea *1* la starea *2*. Pentru aceasta să ne închipuim că procesul se realizează cu un număr infinit de discuri de grosime infinitezimală, astfel că o variație infinit mică de lucru mecanic este $dL = PdV$. În acest caz transformarea se face printr-un șir continuu de stări de echilibru (sau de fapt foarte apropiate de echilibru), presiunea gazului din cilindru fiind totdeauna foarte apropiată de cea exterioară, iar lucrul mecanic rezultînd din relația:

$$L_{12,max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \tag{1.21}$$

Valoarea acestei integrale este suprafața V_1ABV_2, iar lucrul mecanic făcut de sistem are valoarea maximă, după cum reiese din figura 1.5. Curba AB reprezintă izoterma presiune-volum a gazului din cilindru. Pentru a readuce sistemul la starea inițială se cheltuiește lucrul mecanic $L_{21min} = -L_{12max}$, deci în mediul exterior n-a rămas nici o schimbare.

Se vede așadar că în această *experiență mentală* se îndeplinesc toate condițiile unui proces termodinamic reversibil.

Chiar din experiența descrisă reiese că noțiunile de proces reversibil și de *lucru mecanic maxim* reprezintă un caz limită, o abstractizare (ca și alte noțiuni utilizate în termodinamica chimică de exemplu gaz ideal, soluție ideală). Procesele fizice și chimice reale sînt întotdeauna într-o măsură mai mare sau mai mică ireversibile. Noțiunea de proces reversibil conține în definirea ei o contradicție deoarece unifică ideile opuse de echilibru și de proces. Dar, tocmai datorită acestui caracter contradictoriu, ea este deosebit de rodnică în termodinamica chimică, deoarece permite utilizarea unor relații deduse pentru *stări de echilibru* la *procese*, adică la *schimbări*.

1.6. LUCRUL MECANIC. CĂLDURA. CONVENȚII DE SEMN

În cursul proceselor termodinamice sistemul *schimbă energie* cu mediul exterior sub forma de *lucru mecanic*, L, sau sub formă de *căldură*, Q.

Cînd un sistem acționează împotriva unei forțe externe sistemul efectuează un *lucru mecanic*. Acest lucru, L, este exprimat ca un produs dintre un factor de intensitate (forța F) și un factor de capacitate (distanță pe care acționează această forță, l).

$$L = \int_{l_1}^{l_2} F\, dl. \tag{1.22}$$

Scanned with OKEN Scanner

Lucrul datorat presiunii, P, a unui fluid (deoarece presiunea este o forță pe unitatea de suprafață), va fi exprimat prin relația:

$$L = \int_{l_1}^{l_2} P\,S\,\mathrm{d}l = \int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V. \tag{1.23}$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior se consideră pozitiv și se notează cu semnul +. Lucrul mecanic primit de sistem de la mediul exterior se consideră negativ și se notează cu —.

Schimbul de energie efectuat prin intermediul mișcării moleculare haotice reprezintă tocmai *schimbul de căldură* sau căldura. Fiind un schimb de energie și căldura poate fi exprimată prin produsul dintre un factor de capacitate, S, (vezi § 4.2) și un factor de intensitate, T:

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S.$$

Căldura cedată mediului exterior se consideră *negativă (procese exoterme)*, iar cea *primită de la mediul exterior* se consideră *pozitivă (procese endoterme)*.

1.7. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

Principiul zero al termodinamicii postulează existența unui parametru de stare numit temperatură, T. Conform acestui principiu *două sau mai multe corpuri izolate diatermic sînt în echilibru termic dacă au temperaturile egale.*

Dacă sistemele A și B sînt în echilibru termic cu sistemul C rezultă că sistemele A și B sînt în echilibru termic unul față de celălalt. Acest fapt experimental reflectă proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termic.

În teoria molecular-cinetică a materiei (partea a V-a) se demonstrează că temperatura este măsura mișcării termice moleculare, dar în termodinamica fenomenologică existența acestui parametru este postulată de principiul zero.

Deoarece acest principiu a fost formulat cronologic după principiile întîi și al doilea a căpătat numerotarea zero.

Stabilirea echilibrului termic între corpurile separate diatermic stă la baza termometriei. La contactul termic dintre două sisteme care diferă prin masa lor, corpul mare numit *rezervor de căldură* (termostat) își menține practic proprietățile neschimbate pe cînd proprietățile corpului mic, numit *termometru*, variază sensibil.

Variația unei proprietăți a corpului ales ca termometru, în funcție de temperatură, servește pentru măsurarea cantitativă a temperaturii.

Temperatura în *scala* Celsius (centigradă) se notează cu t, iar în *scala* Kelvin cu T (temperatura absolută), relația între aceste moduri de exprimare a temperaturii fiind:

$$T = t + 273{,}16. \tag{1.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

ENERGIA INTERNĂ ȘI ENTALPIA

2.1. PRINCIPIUL CONSERVĂRII ENERGIEI

Formularea cea mai generală a *principiului întîi* este cea dată de Robert Mayer în 1842: *Energia nu poate fi creată din nimic și nu poate fi anihilată. Dacă dispare o energie de un anumit fel, în locul ei apare o altă formă de energie.* Această formulare este cunoscută și sub numele de *principiul conservării energiei*. O consecință a principiului conservării energiei este *legea echivalenței: Diferitele forme de energie se transformă una în alta în proporții riguros echivalente.* De aici rezultă că: *În orice sistem izolat, conținutul total de energie se menține constant.* În sfîrșit, o altă formulare a principiului întîi: *este imposibilă construirea unui perpetuum mobile de speța I*, adică a unei mașini care să producă energie din nimic.

Raportul de echivalență dintre căldură și lucrul mecanic a fost stabilit în experiențele clasice ale lui Joule, prin care s-a convertit energia mecanică în energie termică cu ajutorul unui agitator cu palete introdus într-un vas cu apă.

Dacă se fac o serie de experiențe de transformare a lucrului mecanic L în căldură Q se găsește întotdeauna între aceste două forme de energie un raport fix, respectiv:

$$L_1/Q_1 = L_2/Q_2 = \ldots = const. = 4{,}1868 \text{ J/cal}.$$

Una din cele mai precise măsurători ale echivalentului mecanic al caloriei a fost făcută de fizicianul român Miculescu în 1891.

Dacă scriem căldura și lucrul mecanic în aceleași unități, principiul întîi al termodinamicii se exprimă cu ajutorul relației:

$$Q = L. \tag{2.1}$$

Relația (2.1) se aplică proceselor ciclice, care sînt procese termodinamice la care starea finală a sistemului este identică cu cea inițială.

2.2. ENERGIA INTERNĂ

O *formulare matematică* foarte utilizată a *principiului întîi* poate fi dată cu ajutorul noțiunii de *energie internă*.

Dacă procesul nu este ciclic căldura primită nu mai este egală cu lucrul mecanic efectuat, respectiv $Q \neq L$.

Să presupunem că un sistem trece din starea I în starea II, pe calea *1*, iar apoi revine în starea inițială, pe calea *2* așa cum se arată în figura 2.1.

În aceste condiții procesul este ciclic și se poate aplica relația (2.1) sub forma:

$$Q_1 - Q_2 = L_1 - L_2.$$

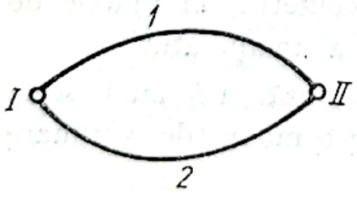


Fig. 2.1. Schema unui proces ciclic.

Această relație se poate scrie:

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2.$$

Dar trecerea de la starea II la starea I se poate face într-o infinitate de moduri și întotdeauna suma $Q - L$ va fi o constantă.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate deci scrie relația generală:

$$\Delta U = Q - L, \tag{2.2}$$

unde U este o funcție termodinamică denumită energie internă.

Ecuația (2.2) este o consecință directă a principiului întîi al termodinamicii fiind dedusă din relația (2.1) care exprimă legea echivalenței energiilor.

Energia internă are deci următoarea proprietate caracteristică: variația energiei interne nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ci depinde numai de starea inițială și starea finală a sistemului, deci *este o funcție termodinamică de stare* (vezi § 1.3).

Dintre mărimile care figurează în relația (2.2) numai ΔU nu depinde de drum, Q și L depinzînd de modul de realizare a procesului.

Pentru procese elementare ecuația (2.2) se poate scrie:

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta L. \tag{2.3}$$

$\mathrm{d}U$ este *diferențială totală* exactă, iar δQ și δL nu sînt diferențiale totale, ci depind de drum ca și mărimile finite Q și L.

În multe procese lucrul mecanic se efectuează numai împotriva presiunii exterioare, adică este un lucru de volum. În acest caz $\delta L = P\,\mathrm{d}V$, iar relația (2.3) devine:

$$\mathrm{d}U = \delta Q - P\mathrm{d}V. \tag{2.4}$$

Dacă în afară de „lucrul mecanic de volum", $P\mathrm{d}V$, mai apare în proces și un lucru mecanic de altă natură, vom avea:

$$\delta L = \delta L' + P\mathrm{d}V, \tag{2.5}$$

unde $\delta L'$ este *lucrul mecanic util*, iar ecuația (2.3) capătă forma:

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta L' - P\mathrm{d}V. \tag{2.6}$$

Lucrul mecanic util poate fi de exemplu: energia electrică produsă la funcționarea unui element galvanic, lucrul mecanic efectuat de o mașină termică, lucrul magnetic etc.

Relațiile (2.2), (2.3), (2.4) și (2.6) reprezintă *expresii matematice ale principiului întîi pentru procesele neciclice* și ele sînt foarte des utilizate în termodinamica chimică.

Energia internă este suma energiilor provenite din mișcările și interacțiunile tuturor moleculelor, atomilor, electronilor, nucleelor și altor particule care formează sistemul. *Energia cinetică și potențială* cauzată de mișcarea și poziția întregului sistem față de mediul exterior nu fac parte din energia internă; de exemplu, o piatră care cade are aceeași energie internă ca și în stare de repaus. *Energia internă este o funcție extensivă* care depinde de masa sistemului.

Determinarea valorii absolute a energiei interne este o problemă care nu se poate rezolva în cadrul termodinamicii fenomenologice. Dar în termodinamica fenomenologică nu interesează valoarea absolută a energiei interne ci variația ei, ΔU, cînd sistemul trece de la o stare la altă stare.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. PROCESE IZOCORE ȘI IZOBARE. ENTALPIA

Procesele termodinamice care au loc la volum constant se numesc *procese izocore*. La aceste procese variația de volum $dV = 0$. Din relația principiului întîi (2.4) se obține:

$$\delta Q_V = dU, \tag{2.7}$$

și:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \tag{2.8}$$

Deci, la procese izocore schimbul de căldură Q_V este egal cu variația energiei interne ΔU.

Procesele care au loc la presiune constantă se numesc *procese izobare*. Pentru procesele izobare ecuația principiului întîi se poate scrie sub forma:

$$\delta Q_P = dU + PdV. \tag{2.9}$$

Lucrul mecanic maxim la procesele izobare este:

$$L_{max} = \int_1^2 P\, dV;$$

Dar presiunea P fiind constantă:

$$L_{max} = P(V_2 - V_1) = P\,\Delta V. \tag{2.10}$$

Procesele izobare pot fi tratate mai convenabil cu ajutorul *entalpiei*, H, definită prin relația:

$$H = U + PV. \tag{2.11}$$

Entalpia este o funcție termodinamică de stare, deoarece energia internă U este o funcție de stare, iar P și V sînt parametri de stare.

Din (2.9) și (2.10) se obține:

$$Q_P = \Delta U_P + P\Delta V_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \tag{2.12}$$

Conform relației (2.11) sumele cuprinse în paranteze reprezintă entalpia sistemului în starea *2* și în starea *1*.

Deci:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \tag{2.12, a}$$

La procesele izobare schimbul de căldură Q_P, este egal cu variația entalpiei, ΔH.

Introducînd în ecuația (2.4) diferențiala funcției U, din (2.11), se obține:

$$\delta Q = dH - PdV - VdP + PdV = dH - VdP, \tag{2.13}$$

relație care reprezintă formularea principiului întîi în funcție de entalpie.

2.3.1. EFECTELE TERMICE

Căldurile Q_V (în procesele izocore) și Q_P (în procesele izobare) se deosebesc de căldura Q dintr-un proces oarecare. Aceasta din urmă depinde de calea urmată de proces. Căldurile Q_V și Q_P nu depind de calea procesului, ci numai

Scanned with OKEN Scanner

de starea inițială și cea finală, deoarece ele sînt egale, respectiv cu ΔU [relația (2.8)] sau cu ΔH [relația (2.13)], iar U și H sînt funcții de stare. Căldura Q_V (sau ΔU) se numește *efect termic izocor*, iar căldura Q_P (sau ΔH) se numește *efect termic izobar*. În termodinamica chimică *efectul termic izobar*, ΔH, este utilizat cu precădere, deoarece multe procese fizico-chimice ca: reacțiile chimice, transformările de fază, formarea soluțiilor etc. au loc în condiții de presiune constantă.

Se poate ilustra deosebirea dintre cele două efecte termice prin următorul exemplu: să considerăm un corp de pompă prevăzut cu un piston, în care se găsește o anumită cantitate de gaz. Să presupunem că pistonul este împiedicat să se deplaseze și în aceste condiții de *volum constant* încălzim gazul de la temperatura T_1 la temperatura T_2. Vom cheltui cantitatea de căldură $Q_V = \Delta U$, care va fi utilizată în întregime pentru a mări energia internă a sistemului. Să repetăm experiența în condiții izobare, adică permițînd pistonului să se deplaseze. De această dată, pentru a obține aceeași variație de temperatură, $\Delta T = T_2 - T_1$, va fi necesar să cheltuim o căldură Q_P mai mare decît Q_V. O parte din căldura Q_P (egală cu ΔU) este utilizată pentru a mări energia internă a sistemului, iar o altă parte $P\Delta V$, pentru a face un lucru mecanic de volum [vezi ec. (2.12)].

2.3.2. VARIAȚIA ENERGIEI INTERNE ȘI A ENTALPIEI CU PARAMETRII TERMODINAMICI DE STARE

Considerînd energia internă și entalpia ca funcții de stare, respectiv: $U = f(T, V)$ și $H = f(T, P)$, variațiile elementare vor fi diferențiale totale exacte:

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \tag{2.14}$$

și

$$dH = (\partial H/\partial T)_P dT + (\partial H/\partial P)_T dP. \tag{2.15}$$

Derivata parțială:

$$(\partial U/\partial T)_V = C_V, \tag{2.16}$$

se numește capacitate *calorică molară izocoră*;
derivata parțială:

$$(\partial H/\partial T)_P = C_P, \tag{2.17}$$

este capacitatea *calorică molară izobară*;
derivata parțială:

$$(\partial U/\partial V)_T = P_i, \tag{2.18}$$

se numește *presiune internă*, iar derivata parțială

$$(\partial H/\partial P)_T = l, \tag{2.19}$$

este *coeficientul de presiune al entalpiei*. Aceste patru derivate parțiale intervin în numeroase calcule termodinamice.

Scanned with OKEN Scanner

2.4. PROCESE IZOTERME. PRESIUNE INTERNĂ

Procesele care au loc la temperatură constantă se numesc *procese izoterme.* Pentru un proces izoterm $dT = 0$ și relația:

$$\delta Q = (\partial U/\partial T)_V \, dT + [(\partial U/\partial V)_T + P] \, dV, \tag{2.20}$$

obținută prin combinarea relațiilor (2.4) și (2.14) devine:

$$\delta Q_T = [(\partial U/\partial V)_T + P] \, dV. \tag{2.21}$$

Conform relației (2.18):

$$\delta Q_T = [P_i + P] \, dV. \tag{2.21, a}$$

Într-un proces izoterm o parte din cantitatea de căldură primită de sistem servește la mărirea energiei interne a sistemului, iar cealaltă parte este transformată în lucru mecanic.

În cazul gazelor ideale — *legea lui* Gay-Lussac și Joule arată că: *Energia internă a gazului ideal depinde numai de temperatură și nu depinde de presiune și volum.* Din această lege rezultă că derivatele parțiale ale energiei interne în funcție de volum și presiune sînt nule:

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{și} \quad (\partial U/\partial P)_T = 0. \tag{2.22}$$

Deci, pentru gazul ideal presiunea internă este nulă.

Presiunea internă este determinată de forțele de atracție intermoleculare și acestea sînt nule în cazul gazului ideal.

Ecuația (2.21) capătă, în acest caz, forma:

$$\delta Q_T = P dV,$$

și arată că *la dilatarea izotermă a unui gaz ideal întreaga cantitate de căldură va fi transformată în lucru de volum.*

Lucrul maxim la dilatarea izotermă (reversibilă) a unui gaz ideal, pe baza ecuației (1.23) și a relației $P = RT/V$, va fi:

$$L_{max} = RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = RT \ln V_2/V_1; \tag{2.23}$$

sau ținînd seama de *legea* Boyle-Mariotte:

$$L_{max} = RT \ln P_1/P_2. \tag{2.23, a}$$

Gazul ideal este o stare limită care corespunde comportării gazelor reale la presiuni foarte mici.

Gazele reale au întotdeauna abateri mai mari sau mai mici de la idealitate. În cazul gazelor reale presiunea internă nu mai poate fi neglijată, iar la lichide această mărime atinge valori de ordinul a zeci de mii de atmosfere, depășind cu mult presiunea externă P.

Dacă în relația (2.21, *a*) termenul $\delta Q_T/dV$ este înlocuit cu P_t, presiunea totală, se obține:

$$P_t = P_i + P. \tag{2.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza principiului al doilea se va arăta că

$$P_i = T(\partial P/\partial T)_V = T\,\alpha/\chi_T$$

[vezi ecuația (4.47)],

deci:

$$P_i = T(\partial P/\partial T)_V - P, \qquad (2.25)$$

sau

$$P_i = T\alpha/\chi_T - P, \qquad (2.25, a)$$

unde α și χ_T (vezi § 2.5) pot fi determinate experimental.

Pentru calcularea *presiunii interne* a lichidelor se pot folosi diferite metode:

— utilizînd ecuația lui van der Waals, termenul a/V^2 reprezintă aproximativ presiunea internă (vezi § 6.1);

— cunoscînd valoarea presiunii totale, diferența dintre această presiune și presiunea aplicată P, va da P_i [ec. (2.24)];

— pe baza determinărilor experimentale ale constantelor mecanice de material [ec. (2.25) și (2.25, *a*)];

— din raportul dintre căldura molară de vaporizare și volumul molar al lichidelor (2.18).

Valorile presiunilor interne obținute pe baza ecuațiilor (2.25), în care coeficientul $(\partial P/\partial T)_V$ a fost determinat experimental printr-o metodă piezometrică și (2.25, *a*), în care α a fost evaluat dilatometric și χ_T din viteza ultrasonică, sînt redate comparativ în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1.

Presiuni interne, la 20°C *și* 1 atm.

Lichidul	P_i, cal/cm³	
	Ec.(2.25)	Ec.(2.25,*a*)
Tetraclorură de carbon	82,7	82,4
Benzen	92,0	90,5
Ciclohexan	79,8	77,8

Tabelul 2.2

Presiuni interne ale lichidelor

Substanța	*t*°, C	P_i, atm
C_6H_6	20	3 800
CCl_4	20	3 420
$CHCl_3$	25	3 660
Hg	25	39 190
H_2O	25	20 000
NaCl	900	12 890
KCl	900	10 190
RbCl	800	9 350
AgCl	600	16 740

Cunoscînd căldura molară de vaporizare a tetraclorurii de carbon $\Delta^v U = 7\,100$ cal/mol și volumul molar al acestui lichid $V_l = 96{,}46$ cm³/mol, P_i se va obține pe baza relației (2.18) transcrisă pentru vaporizarea unui mol de lichid:

$$P_i = \Delta^v U/V_l = 7\,100 \cdot 41{,}292/96{,}46 = 3\,039 \text{ atm. } (1 \text{ cal} = 41{,}292 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}).$$

Presiunile interne ale lichidelor depind de natura forțelor cohesive (vezi tabelul 2.2): la lichidele moleculare nepolare (CCl_4, C_6H_6) sau polare ($CHCl_3$) presiunile interne sînt relativ mici, pe cînd la lichidele ionice (NaCl), metalice (Hg) sau cu legături de hidrogen (H_2O), se observă presiuni interne mult mai mari.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unui proces adiabatic ecuația (2.4) devine:

$$dU = -PdV, \tag{2.26}$$

sau pentru un proces finit:

$$\Delta U = -\int PdV = -L\,max. \tag{2.27}$$

Deci, în cazul proceselor adiabatice, lucrul mecanic efectuat de sistem, asupra mediului exterior, provine exclusiv din micșorarea energiei interne a sistemului.

Într-un *proces politrop*:

$$\delta Q = CdT, \tag{2.28}$$

unde C are semnificația unei capacități calorice generalizate care poate căpăta diferite valori în funcție de condițiile procesului.

Înlocuind în relația (2.20) δQ din (2.28) și $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ rezultă:

$$CdT = C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]\,dV. \tag{2.29}$$

În această relație paranteza poate fi înlocuită prin:

$$(C_P - C_V)\cdot(\partial T/\partial V)_P \qquad [\text{vezi ec. } (3.9, a)].$$

Se obține ecuația politropei în variabile V și T:

$$dT + [(C_P - C_V)/(C_V - C)]\,(\partial T/\partial V)_P\,dV = 0. \tag{2.30}$$

Dacă se consideră $T = f(P, V)$ și în expresia (2.30) se înlocuiește diferențiala dT, noua ecuație obținută reprezintă *ecuația politropei* în variabile P și V:

$$(\partial T/\partial P)_V\,dP + [1 + (C_P - C_V)/(C_V - C)]\,(\partial T/\partial V)_P\,dV = 0, \tag{2.31}$$

expresie echivalentă cu:

$$(\partial T/\partial P)_V\,dP + n(\partial T/\partial V)_P\,dV = 0, \tag{2.31, a}$$

unde n este indicile de politropie, dat de relația:

$$n = (C_P - C)\,/\,(C_V - C). \tag{2.32}$$

Ecuația adiabatei se obține ca un caz particular al politropiei (2.31, a), pentru $C = 0$:

$$(\partial T/\partial P)_V\,dP + (C_P/C_V)\,(\partial T/\partial V)_P\,dV = 0. \tag{2.33}$$

Deoarece:

$$C_P/C_V = \gamma, \tag{2.34}$$

unde γ este *„coeficientul adiabatic"* — rezultă:

$$(\partial T/\partial P)_V\,dP + \gamma(\partial T/\partial V)_P\,dV = 0. \tag{2.35}$$

Substituind în această ecuație derivatele parțiale prin valorile obținute din ecuația de stare a gazului ideal, în acest caz particular, se obține:

$$V\,dP + \gamma P\,dV = 0. \tag{2.36}$$

Scanned with OKEN Scanner

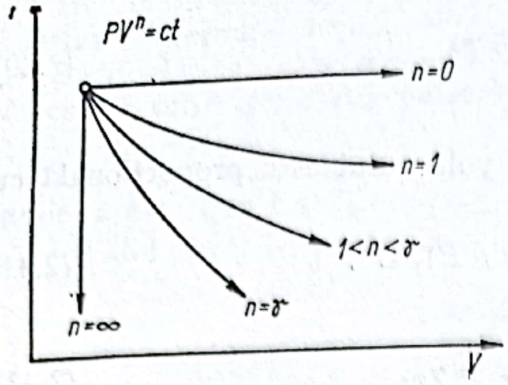


Fig. 2.2. Curbele P-V corespunzătoare unor procese termodinamice.

Tabelul 2.3

n și C pentru cîteva procese termodinamice

Procesul	n	C
Izobar	0	C_P
Izoterm	1	∞
Adiabatic	γ	0
Izocor	∞	C_V

Separarea variabilelor și integrarea definită a relației (2.36) duce la expresia:

$$\ln P_2/P_1 = -\gamma \ln V_2/V_1; \tag{2.37}$$

sau:

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = PV^\gamma = ct. \tag{2.37, a}$$

Relația: $PV^\gamma = ct$, este cunoscută sub denumirea de *ecuația adiabatei gazului ideal* sau *ecuația lui* Poisson.

Aceeași ecuație mai poate fi scrisă și sub forma:

$$TV^{\gamma-1} = ct. \tag{2.37, b}$$

Particularizînd ecuația (2.31, a) pentru gazul ideal se obține și pentru politropă o ecuație similară *ecuației lui* Poisson:

$$PV^n = ct. \tag{2.38}$$

și respectiv:

$$TV^{n-1} = ct. \tag{2.38, a}$$

În tabelul 2.3 sînt date valorile indicelui de politropie n și ale capacităților calorice C, pentru cîteva procese termodinamice.

Reprezentarea grafică a curbelor corespunzătoare acestor procese este redată în figura 2.2.

Procesele cu indicele de politropie $1 < n < \gamma$ se numesc de obicei *procese politrope*.

2.6. CONSTANTE MECANICE DE MATERIAL

Caracterizarea cantitativă a dilatării unui corp la presiune constantă, a comprimării unui corp la temperatura constantă, sau a variației presiunii corpului cu temperatura la volum constant, se face utilizînd *constantele mecanice de material* [96].

Variația relativă a volumului, într-un proces izobar, este proporțională cu variația temperaturii:

$$dV/V = (1/V)\,(\partial V/\partial T)_p\, dT; \tag{2.39}$$

Scanned with OKEN Scanner

coeficientul de proporționalitate (α):

$$\alpha = (1/V)\,(\partial V/\partial T)_P, \tag{2.40}$$

se numește *coeficient de dilatare termică.*

În procesul izoterm variația relativă a volumului este proporțională cu variația presiunii:

$$dV/V = -\,(1/V)\,(\partial V/\partial P)_T dP; \tag{2.41}$$

unde:

$$-\,(1/V)\,(\partial V/\partial P)_T = \chi_T. \tag{2.42}$$

χ_T se numește *coeficient de compresibilitate izotermă.*

Între coeficientul de dilatare termică și cel de compresibilitate se poate scrie relația:

$$(\partial\alpha/\partial P)_T = -\,(\partial\chi_T/\partial T)_P. \tag{2.42, a}$$

Se mai definește și coeficientul de *compresibilitate adiabatică* (la entropie constantă) prin relația:

$$\chi_S = -\,(1/V)\,(\partial V/\partial P)_S. \tag{2.43}$$

Semnul negativ este introdus pentru a avea întotdeauna valori pozitive ale coeficienților deoarece:

$$(\partial V/\partial P)_T < 0 \quad \text{și} \quad (\partial V/\partial P)_S < 0.$$

Valoarea reciprocă a lui χ_T sau χ_S, notată cu K, poartă numele de *modul de elasticitate izoterm*, K_T, respectiv adiabatic, K_S:

$$K_T = 1/\chi_T = -\,V(\partial P/\partial V)_T \tag{2.43}$$

și

$$K_S = 1/\chi_S = -\,V(\partial P/\partial V)_S. \tag{2.43, a}$$

Pentru un proces izocor variația relativă a presiunii este proporțională cu variația temperaturii. Coeficientul de proporționalitate fiind numit *coeficient termic al presiunii*, β:

$$dP/P = (1/P)\,(\partial P/\partial T)_V\,dT, \tag{2.44}$$

iar:

$$(1/P)\,(\partial P/\partial T)_V = \beta. \tag{2.45}$$

Considerînd funcția: $V = f(P, T)$ pe baza relației (1.9) se obține:

$$(\partial V/\partial P)_T\,(\partial P/\partial T)_V\,(\partial T/\partial V)_P = -1. \tag{2.46}$$

Înlocuind derivatele parțiale din (2.46) cu valorile lor din (2.40), (2.42) și (2.45) rezultă:

$$P\,\beta\chi_T = \alpha, \tag{2.47}$$

relație utilizată de obicei pentru evaluarea lui β din α și χ_T, care sînt mai ușor accesibile determinărilor experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 2.4 sînt reproduse valorile experimentale α, χ_T și β. Ultima mărime determinată prin metoda piezometrului de diluție, este comparată cu β calculat din relația (2.47). Abaterea relativă este de 0,1%. χ_S; poate fi calculată din viteza u a sunetului, pe baza *relației lui* Maxwell:

$$\chi_S = 1/u^2 \rho, \tag{2.48}$$

unde ρ este densitatea.

Cei doi coeficienți sînt corelați de ecuația (2.49):

$$\chi_T/\chi_S = C_P/C_V = \gamma. \tag{2.49}$$

Tabelul 2.4

Coeficienți mecanici de material, la 1 atm *și* 25 °C [106]

Substanța	$10^3\alpha$, K^{-1}	$10^6\chi_T$, $bari^{-1}$	β, K^{-1}	
			Experimental	*Calculat*
Ciclohexan	1,214 ± 0,001	113,0 ± 2	10,75 ± 0,002	10,74 ± 0,2
2,3-Dimetilbutan	1,409 ± 0,001	179,7 ± 2	7,83 ± 0,001	7,79 ± 0,2

Metoda ultrasonică a fost utilizată în ultimii ani pe scară largă pentru evaluarea χ_T la lichide și soluții moleculare, soluții de electroliți și săruri topite.

Atît α cît și χ_T depind de structura substanțelor. Din tabelul 2.5 rezultă corelația lui α și χ_T cu structura: χ_T este, la lichidele moleculare neasociate, de trei ori mai mare decît la cele ionice, în timp ce legăturile de hidrogen conferă apei o valoare χ_T mică; la solide χ_T este de 4—5 ori mai mic decît la lichidele corespunzătoare. O corelație similară se constată pentru α.

Tabelul 2.5.

Coeficienți de compresibilitate și de dilatare termică

Substanța	*Temperatura*, °C	$10^6\chi_T$, $bari^{-1}$	$10^5\alpha$, K^{-1}
Lichide moleculare			
Apă	25	49,5	18
Benzen	25	95,4	106
Clorbenzen	25	74,9	98
Ciclohexan	25	118	123
Tetraclorură de carbon	25	110,5	122
Lichide ionice			
LiCl	750	23,1	30,95
NaCl	800	28,2	35,0
KCl	800	40,3	38,6
RbCl	800	44,5	39,2
CsCl	800	49,7	41,2
Cristale ionice			
LiCl	610	4,93	11,2
NaCl	800	6,31	10,5
KCl	770	7,74	10,5
RbCl	722	9,99	12,6
CsCl	645	7,72	15,9

Scanned with OKEN Scanner

Pentru solidele anizotrope coeficienții α și χ_T sînt proprietăți vectoriale. La sistemele necondensate coeficienții mecanici sînt mai mari. Astfel, în cazul gazului ideal utilizînd relația $PV = RT$ se obține:

$$\alpha = 1/T, \tag{2.50}$$

și

$$\beta = 1/T, \tag{2.51}$$

$$\chi_T = 1/P. \tag{2.52}$$

La presiunea de 1 bar, de exemplu, $\chi_T = 1$ bar^{-1}, adică de circa 10^4 ori mai mare decît la substanțele condensate (tabelul 2.5).

Pentru $t = 0$°C se obține $\alpha = 1/T = 1/273{,}16$ K^{-1}, care este mai mare decît la substanțele condensate (tabelul 2.5).

Capitolul 3

CAPACITĂȚI CALORICE ȘI EFECTE TERMICE

3.1. CALORIMETRIE. CAPACITĂȚI CALORICE

În acest capitol se va aplica principiul întîi al termodinamicii la studiul unor proprietăți *calorimetrice* care stau la baza calculelor termodinamice: *capacități calorice, călduri de transformare, călduri de reacție* etc. Principala metodă experimentală de determinare a acestor proprietăți este calorimetria*. Valorile standardizate ale acestor proprietăți (și a entropiei standard vezi § 4.2) se găsesc în tabelele de date termodinamice (vezi tab. 3.1). Aceste tabele sînt deosebit de utile în efectuarea calculelor termodinamice.

Tabelul 3.1

Tabel de date termochimice

Substanța	$-\Delta^f H^0_{298}$, kcal/mol	S^0_{298}, cal/mol · grad	C_P, cal/mol · grad		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Ag	0	10,20	5,09	2,04	0,36
AgCl	30,3	23,0	14,88	1,00	−2,70
AgBr	23,7	25,6	7,93	15,4	—
Ag_2O	7,3	29,1	14,18	8,75	−1,0
Al	0	6,77	4,94	2,96	—
AlF_3	356,0	15,9	17,27	10,96	−2,30
Al_2O_3	400,0	12,2	25,48	4,25	−6,82
Au	0	11,32	5,66	1,24	—
AuCl	8,3	22,2			
C (grafit)	0	1,361	4,10	1,02	−2,10

* Deși o știință cu o istorie de peste 200, ani calorimetria a suferit în epoca noastră datorită mai ales tehnicilor noi de automatizare și calcul electronic un proces de extraordinară modernizare [42, 98]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1 *(continuare)*

Substanța	$-\Delta^f H^0_{298}$ kcal/mol	S^0_{298}, cal/mol · grad	C_P, cal/mol · grad		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
C (diamant)	−0,454	0,583	2,18	3,16	−1,48
CH_4	17,89	44,5	5,65	11,44	−0,46
CO	26,40	47,3	6,79	0,98	−0,11
CO_2	94,00	51,1	10,55	2,16	−2,04
CaO	151,6	9,5	11,86	1,08	−1,66
$CaCO_3$	288,4	21,2	24,98	5,24	−6,20
Cd	0	12,3	5,31	2,94	—
Cl_2	0	53,3	8,82	0,06	−0,68
Cu	37,1	7,97	5,41	1,50	—
CuO	184	10,2	9,27	4,80	—
$CuSO_4$	0	25,3	18,77	17,20	—
Fe	63,2	6,49	4,18	5,92	—
FeO	81,8	14,05	12,38	1,62	−0,38
$FeCl_2$	0	28,7	18,94	2,08	−1,17
H_2	52,1	31,21	6,52	0,78	0,12
H	22,0	27,4	—	—	—
HCl	68,32	44,65	6,34	1,10	0,26
H_2O	104,2	16,75	18,03	—	—
KCl	0	19,7	9,89	5,20	0,77
Mg	143,7	7,77	5,33	2,45	−0,103
MgO	0	6,55	10,74	2,435	−2,262
N_2	11,0	45,77	6,66	1,02	—
NH_3	98,6	45,97	7,11	6,00	−0,37
NaCl	86,45	17,4	10,98	3,90	—
NaBr	0	20,0	11,87	2,10	—
Ni	0	7,12	7,80	−0,47	−1,335
O_2	0	49,0	7,16	1,00	−0,40
Pb	52,4	15,5	5,63	2,33	—
PbO(galben)	22,5	16,1	9,05	6,40	—
PbS	219,5	21,8	10,66	3,92	—
$PbSO_4$	0	35,5	10,96	31,00	4,20
S(rombic)	−0,07	7,62	3,58	6,24	—
S(monoclinic)	70,95	7,78	3,56	6,96	—
SO_2	104,6	59,25	10,38	2,54	−1,42
SO_3	0	29,1	13,70	6,42	−3,12
Zn	99,5	9,95	5,35	2,40	—
$ZnCl_2$	83,2	25,9	14,5	5,5	—
ZnO	48,2	10,4	11,71	1,22	−2,18
ZnS	233,9	13,8	12,16	1,24	−1,36
$ZnSO_4$		30,6	21,9	18,2	—

Principiul de funcționare a unui calorimetru foarte simplu poate fi ilustrat prin următorul exemplu: să luăm cîte 300 g din metalele Al și Fe încălzite la 100°C și să le introducem în două calorimetre care conțin cîte 200 g de apă la temperatura de 20°C. Temperaturile de echilibru din calorimetre vor avea valori diferite în funcție de metalul introdus, și anume: 39,5°C și 31,9°C corespunzător metalelor menționate.

În procesul de egalare a temperaturii, între metal și apă, are loc un schimb de căldură: cantitatea de căldură q, cedată de metal pînă la atingerea temperaturii de echilibru T este egală cu cantitatea de căldură q_1 primită de apă pînă la atingerea aceleiași temperaturi.

$$q = m_M \bar{c}_M (T_M - T) = m_{H_2O} \bar{c}_{H_2O} (T - T_{H_2O}); \qquad (3.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: m_M și m_{H_2O} sînt masele metalului și a apei; $\bar{c}_M$ și $\bar{c}_{H_2O}$ — constante caracteristice metalului și apei, denumite *călduri specifice medii* pe intervalul de temperatură considerat; T_M și T_{H_2O} temperaturile inițiale ale metalului și ale apei.

Pe baza relației (3.1) introducînd valorile corespunzătoare exemplului considerat și luînd $\bar{c}_{H_2O} = 1$ cal/g · grad se pot calcula căldurile specifice medii ale aluminiului și fierului:

$$\bar{c}_{Al} = 200(39{,}5-20)/300(100-39{,}5) = 0{,}215 \text{ cal/g} \cdot \text{grad} \quad \text{și}$$

$$\bar{c}_{Fe} = 200(31{,}9-20)/300(100-31{,}9) = 0{,}117 \text{ cal/g} \cdot \text{grad}.$$

Căldura specifică medie, $\bar{c}$, pentru o substanță, conform relației (3.1) este:

$$\bar{c} = q/m\Delta T, \tag{3.2}$$

unde: q este cantitatea de căldură schimbată de m grame de substanță căreia îi corespunde o variație de temperatură ΔT.

$\bar{c}$, *căldura specifică medie* pe intervalul de temperatură ΔT, reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de substanță cu un grad.

Deoarece căldurile specifice pentru majoritatea substanțelor depind de temperatură, ecuația (3.2) în formă diferențială servește la definirea *căldurii specifice absolute* sau reale:

$$c = \delta q/m\mathrm{d}T. \tag{3.3}$$

Convențional se consideră că apa la 15°C și la presiunea de 1 atm are căldura specifică egală cu 1 cal/g · grad și astfel din ecuația (3.2) rezultă că unitatea de cantitate de căldură este cantitatea de căldură care la 15°C ridică temperatura unui gram de apă cu 1° (de la 14,5°C la 15,5°C, la $P = 1$ atm.). Această unitate de căldură este numită *calorie* și este notată cu cal. Dacă se ia ca unitate de masă kilogramul, unitatea de căldură este *kilocaloria* (kcal).

Capacitatea calorică este dată de produsul dintre căldura specifică și masa sistemului.

În chimia fizică se utilizează de obicei *capacitatea calorică molară* definită de relația:

$$C = cM, \tag{3.4}$$

unde c este căldura specifică și M este masa moleculară. Dimensiunile capacității calorice molare sînt: cal/mol · grad.

În mod analog se definește *capacitatea calorică atomică*.

Capacitatea calorică medie pe intervalul de temperatură ΔT va fi:

$$\bar{C} = Q/\Delta T, \tag{3.5}$$

unde Q reprezintă cantitatea de căldură dată unui mol de substanță pentru a-i ridica temperatura cu ΔT grade.

Capacitatea calorică absolută:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} (Q/\Delta T),$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$C = \delta Q/\mathrm{d}T. \tag{3.6}$$

Capacităţile calorice se pot determina experimental prin măsurători calorimetrice sau se pot calcula pe baza termodinamicii statistice cuantice (vezi partea a VII-a).

Definiţia dată capacităţii calorice de relaţia (3.6) nu este univocă deoarece cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii corpului de la T la $T + \mathrm{d}T$ depinde de condiţii, aşa cum rezultă din discuţia ecuaţiei politropei [vezi ec. (2.31), (2.32), tab. (2.3) şi fig. 2.2]. Un interes deosebit prezintă capacităţile calorice C_V şi C_P, de care ne vom ocupa mai departe.

Pentru procesele izocore conform relaţiei (3.6):

$$C_V = \delta Q_V/\mathrm{d}T. \tag{3.7}$$

Ţinînd seama şi de ecuaţia (2.7) obţinem:

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V;$$

şi regăsim în acest mod ecuaţia (2.16).

În cazul proceselor izobare conform ecuaţiei (3.6):

$$C_P = \delta Q_P/\mathrm{d}T. \tag{3.8}$$

Deoarece din relaţia (2.13) $\delta Q_P = \mathrm{d}H$ se regăseşte (2.17):

$$C_P = (\partial H/\partial T)_P.$$

3.1.1. RELAŢII ÎNTRE CAPACITĂŢILE CALORICE C_P ŞI C_V

Derivînd în raport cu T, relaţia (2.11) rezultă:

$$(\partial H/\partial T)_P = (\partial U/\partial T)_P + P(\partial V/\partial T)_P. \tag{3.9}$$

Înlocuind pe $\mathrm{d}V$ din ecuaţia (2.14) cu: $\mathrm{d}V = (\partial V/\partial T)_P \mathrm{d}T + (\partial V/\partial P)_T \mathrm{d}P$, la $P = ct.$ se obţine: $(\partial U/\partial T)_P = (\partial U/\partial T)_V + (\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_P$.

Introducînd acest rezultat în ec. (3.9) şi ţinînd seama şi de relaţiile (2.17) şi (2.16) se obţine:

$$C_P = C_V + [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P. \tag{3.9,a}$$

Pentru gazul ideal $(\partial U/\partial V)_T = 0$ (2.23) şi $P(\partial V/\partial T)_P = R$, relaţia (3.9, a) devine:

$$C_P - C_V = R. \tag{3.9, b}$$

Ecuaţia (3.9, b), valabilă numai pentru gazul ideal, este cunoscută sub numele de *relaţia lui* Mayer.

Introducînd în ecuaţia (3.9, a) valoarea lui P_i din ecuaţia (2.25, a) şi $(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$ (ec. 2.40) se obţine relaţia generală dintre C_P şi C_V:

$$C_P - C_V = VT\alpha^2/\chi_T, \tag{3.9, c}$$

unde: α şi χ_T sînt coeficientul de dilatare termică şi respectiv coeficientul de compresibilitate izotermă.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu sînt accesibile toate mărimile din ecuația (3.9, *c*) se poate face apel la diferite ecuații empirice.

De exemplu, pentru gaze reale, poate fi utilizată următoarea relație:

$$C_P - C_V = R + 2aP/RT^2, \qquad (3,9, d)$$

unde *a* este constanta presiunii interne din *ecuația lui* v a n d e r W a a l s.

În cazul solidelor pentru calcularea diferenței $C_P - C_V$ se folosește relația:

$$C_P - C_V = 0{,}3n_a R. \qquad (3.9, e)$$

unde n_a reprezintă numărul de atomi din moleculă.

În diferite calcule este utilizat coeficientul adiabatic, γ, exprimat prin relația (2.34) sau (2.49).

Valorile coeficientului adiabatic pentru gaze ideale, în primă aproximație, sînt respectiv egale cu: 1,67, 1,40, 1,33 și 1,30 pentru gazele monoatomice, biatomice, triatomice și poliatomice.

În cazul lichidelor, valoarea coeficientului adiabatic crește odată cu sfericitatea moleculei, scade cînd cresc masa moleculară și polaritatea moleculei; γ crește, de asemenea, pe curbe de echilibru lichid-vapori, pe măsura apropierii de condițiile critice.

De exemplu, în cazul alcanilor lichizi, cu catenă liniară, la temperatura de 20°C, după P e t r o v a [90] valoarea coeficientului adiabatic scade de la 1,303 pentru C_6H_{14} la 1,177 pentru $C_{16}H_{34}$.

Solidele au coeficienții adiabatici mai mici decît fluidele. Astfel, pentru diamant valoarea coeficientului adiabatic este 1,00, pentru bor, 1,007, iar pentru metalele Pb, Au, Zn, Ca, coeficienții adiabatici sînt respectiv egali cu 1,07, 1,06, 1,05 și 1,04.

3.1.2. VARIAȚIA CAPACITĂȚII CALORICE CU TEMPERATURA ȘI PRESIUNEA

Variația cu temperatura a capacității calorice este deosebit de importantă. Pentru temperaturi joase, la substanțele cristaline pure, atît C_P cît și C_V tind către zero (la 0 K). La temperaturi foarte înalte (mai mari de 5000 K), în domeniul plasmei, calculul capacității calorice este îngreunat datorită ionizării.

În domeniul de temperaturi 200—1 000 K, cel mai important pentru tehnologiile chimice, domeniu în care variația cu temperatura a capacității calorice este relativ lentă, capacitățile calorice sînt exprimate ca serii de puteri de forma:

$$C_P = a + bT + cT^2, \qquad (3.10)$$

sau

$$C_P = a + bT + c'T^{-2}. \qquad (3.10, a)$$

În tabelul 3.1 sînt reproduse constantele *a*, *b*, *c'*, pentru cîteva substanțe. Relațiile de tip (3.10) și (3.10, *a*) sînt valabile numai într-un interval de temperatură determinat, care se indică în tabele pentru fiecare caz în parte. (Tabelul 3.1 este un exemplu de *tabel de date termochimice*).

În afară de capacități calorice sînt redate și alte date termodinamice importante ce vor fi tratate în capitolele următoare.

Tabelele de date termochimice sînt foarte des utilizate pentru calcule în tehnologia și ingineria chimică și în metalurgie.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru substanțe în fază solidă, la temperaturi joase, *dependența capacității calorice de temperatură respectă legea cubului temperaturii absolute*:

$$C_P = kT^3. \tag{3.11}$$

Teoretic problema exprimării relației $C_P = f(T)$ este rezolvată prin aplicarea mecanicii statice cuantice la studiul capacităților calorice (vezi partea a V-a).

Variația capacității calorice cu presiunea este dată de relația:

$$C_{P_2,T} = C_{P_1,T} - T\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \mathrm{d}P, \tag{3.12}$$

unde $C_{P_1,T}$ — reprezintă capacitatea calorică la o presiune de referință și la temperatura T. Ecuația (3.12) este o relație termodinamică care poate fi demonstrată cu ajutorul principiului al II-lea al termodinamicii [vezi ec. (4.52)] și este utilizată în termodinamica gazului real.

3.1.3. UNELE RELAȚII DE EVALUARE A CAPACITĂȚILOR CALORICE

În calculele tehnologice este suficientă uneori o *evaluare aproximativă a capacităților calorice*; în aceste cazuri se face apel la formule empirice.

Pentru gaze capacitățile calorice C_V se pot calcula din relația:

$$C_V = (i/2)R, \tag{3.13}$$

unde i este numărul gradelor de libertate.

Relația (3.13) rezultă din principiul echipartiției energiilor (vezi § 17.1.2); aici o vom trata numai ca pe o formulă semiempirică.

La gazele monoatomice se consideră numai energia cinetică de translație a moleculelor, cu trei grade de libertate și $i = 3$. La gazele biatomice și cele poliatomice liniare (de ex. CO_2) se mai adaugă 2 grade de libertate pentru energia de rotație a moleculelor, respectiv $i = 5$. La moleculele poliatomice neliniare energia de rotație are trei grade de libertate și $i = 6$.

Capacitatea calorică izobară se calculează din relația:

$$C_P = (i/2)R + R, \tag{3.13, a}$$

dedusă din (3.13) și *relația lui* M a y e r (3.9, *b*).

Se obțin următoarele valori pentru capacitățile calorice ale gazelor (exprimate în cal/mol·grad: *gaze monoatomice*:

$$C_V = (3/2)R = 2{,}980 \cong 3; \tag{3.14}$$

$$C_P = 4{,}967 \cong 5; \tag{3.15}$$

gaze biatomice și gaze poliatomice cu molecule liniare:

$$C_V = (5/2)R = 4{,}967 \cong 5, \tag{3.16}$$

$$C_P = 6{,}954 \cong 7; \tag{3.17}$$

gaze poliatomice cu molecule neliniare:

$$C_V = (6/2)R = 5{,}961 \cong 6, \tag{3.18}$$

$$C_P = 7{,}948 \cong 8. \tag{3.18, a}$$

Scanned with OKEN Scanner

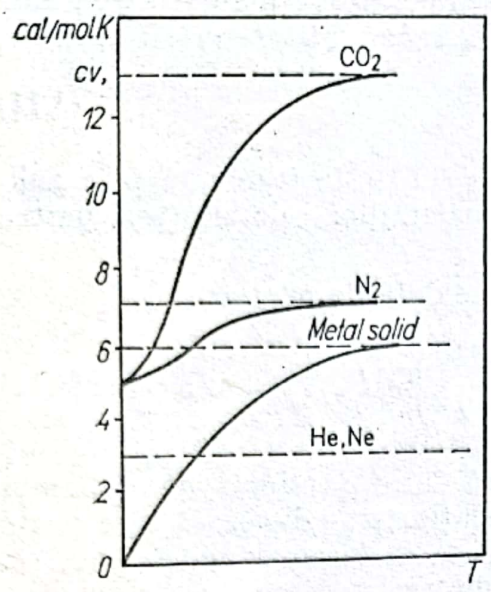


Fig. 3.1. Variația capacității calorice C_V cu T.

În figura 3.1. este reprodusă variația capacităților calorice C_V în funcție de temperatură pentru cîteva gaze și pentru metale solide.

Se observă că la gazele monoatomice ecuația (3.13) se verifică foarte bine: C_V este apropiat de 3 și nu depinde de temperatură. Pentru celelalte gaze relația (3.13) se verifică numai pentru temperaturi scăzute; în contradicție cu relația (3.13) C_V depinde de temperatură; discordanța dintre datele experimentale și cele date de această relație crește odată cu numărul atomilor din moleculă. Această neconcordanță cu experiența provine din neglijarea componentei de vibrație a capacității calorice, (vezi partea a V-a).

O teorie completă a capacităților calorice a gazelor este dată de termodinamica statistică cuantică, iar relația (3.13) s-a păstrat numai ca o formulă semiempirică valabilă într-un domeniu restrîns de temperaturi.

Pentru substanțele solide potrivit regulii empirice a lui Dulong și Petit: *capacitățile calorice atomice* ale elementelor solide sînt aproximativ 6,2 cal/grad·atom-g.

Această regulă este valabilă la $T > 200$ K. Excepții de la regulă fac elementele solide ușoare (perioadele I și a II-a și nemetalele din perioada a III-a) pentru care C_p atinge valoarea 6,2 cal/grad · atom-g, la temperaturi ridicate. Este o regulă imprecisă cu erori de $\pm 30\%$.

Regula lui Dulong și Petit poate fi dedusă și din teoria cinetico-moleculară clasică. Într-adevăr la solidele monoatomice — de exemplu la metale — capacitatea calorică este determinată de energia de vibrație a atomilor în nodurile rețelei cristaline. Aceasta are 6 grade de libertate (3 pentru energia cinetică și 3 pentru energia potențială) deci:

$$C_V = (6/2)R = 5{,}96 \text{ cal/grad} \cdot \text{atom-g}.$$

Pentru *fazele condensate* — solide și lichide — diferența $C_p - C_V$ se poate calcula din relația (3.9, *c*).

La fazele condensate, monoatomice, această diferență este mult mai mică decît la gaze, respectiv 0,2—0,5 cal/grad·mol în loc de 2 cal/grad·mol: deci pentru C_p se obțin valori de circa 6,2 cal/grad·mol, în concordanță cu *regula* lui Dulong și Petit.

În figurile 3.2. și 3.3. sînt reproduse capacitățile calorice C_p și C_V pentru cîteva metale și alte elemente solide. După cum se observă — în contradicție cu *legea lui* Dulong și Petit, capacitățile calorice depind de temperatură. La temperaturi scăzute apar abateri însemnate de la *legea lui* Dulong și Petit, iar cînd temperatura absolută $T \to 0$, capacitățile calorice tind către zero. La unele substanțe, cum ar fi diamantul sau siliciul, există abateri foarte mari de la *legea lui* Dulong și Petit chiar la temperaturi foarte ridicate. Explicația acestei comportări, precum și o teorie riguroasă a capacităților calorice a solidelor, este dată de termodinamica statistică cuantică; *relația lui* Einstein și *relația lui* Debye permit calculul exact al capacităților calorice la orice temperatură (vezi partea a V-a).

Scanned with OKEN Scanner

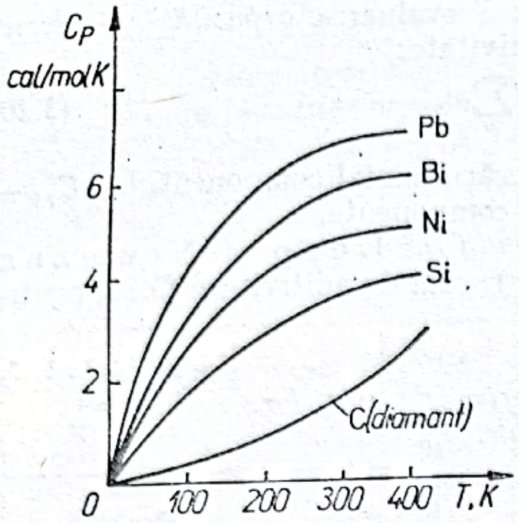


Fig. 3.2. Variația capacității calorice C_P cu T.

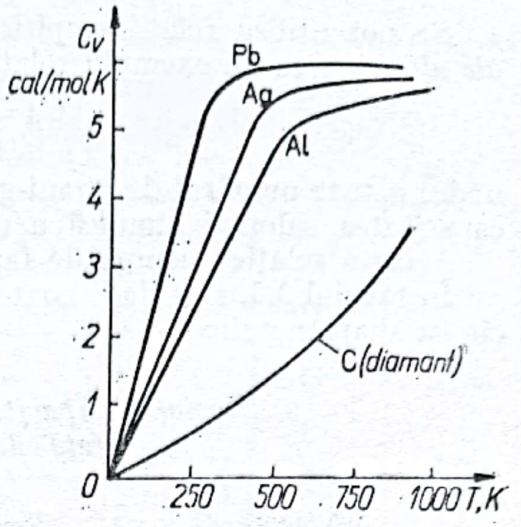


Fig. 3.3. Variația capacității calorice C_V cu T.

La metale, în domeniul temperaturilor metalurgice, abaterile de la *regula lui* Dulong și Petit nu sînt prea mari și aceasta poate fi aplicată mulțumitor pentru calcule metalurgice orientative.

Regula lui Dulong și Petit a fost extinsă de Kopp la studiul combinațiilor în următoarele variante:

$$C_P = 6{,}2\ n; \tag{3.19}$$

$$C_P = \sum_i n_i C_{Pi}; \tag{3.19, a}$$

$$C_P = \sum_i n_i k_i. \tag{3.19, b}$$

Relația (3.19, *a*) este denumită *regula lui* Neumann și Kopp (1864). În aceste relații n_i este numărul de atomi de specie i din molecule; n — numărul total al atomilor din moleculă; C_{Pi} — capacitatea calorică a elementului i, iar k_i — incrementul atomic pentru elementul i. Incrementele atomice pentru unele elemente sînt date în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Incremente atomice (cal/grad · atom-g) *pentru capacitatea calorică a combinațiilor la* 298 K, *în regula* Neumann și Kopp

Element		H	Li	Be	B	C	N	O	F
Increment	Solid	2,3	5,0	3,7	2,8	1,8	3,1	4,1	5,0
	Lichid	4,3	8,0	8,0	4,7	2,8	8,0	6,0	7,0
Element		Si	P	S	Cl	Alte elemente			
Increment	Solid	3,8	5,4	5,5	5,4	6,2			
	Lichid	5,8	7,1	7,4	8,0	8,0			

Scanned with OKEN Scanner

Se pot utiliza relații empirice și pentru evaluarea *capacităților calorice ale aliajelor*, ca de exemplu relația de aditivitate:

$$C_P = \sum_i n_i C_{Pi} / \sum_i n_i, \qquad (3.20)$$

unde: n_i este numărul de atomi-gram ai fiecărui metal component, iar C_{Pi} — capacitatea calorică atomică a metalelor componente.

Această relație decurge de fapt din *regula lui* Kopp și Neumann.

În tabelul 3.3. sînt date abaterile de la regula de aditivitate (3.20) pentru cîteva aliaje metalice.

Tabelul 3.3

Deviația capacităților calorice ale aliajelor față de aditivitate, %

Substanța	18 — 100°C	18 — 300°C	18 — 500°C
Cu_2Mg	−1,5	−1,2	+1,1
$CuAl_2$	−0,2	−0,5	−0,6
Cu_3Al	−1,3	−1,0	−0,4
Ag_3Al	0,0	+1,7	+1,1
Cu_3Sb	+4,8	+4,4	—
$MgZn_2$	−1,5	−1,7	—
Ni_2Mg	−5,0	−6,0	−8,0
Co_2Sn	+0,8	—	—

După cum se vede, aceste abateri nu sînt prea mari și relația (3.20) se poate folosi dacă există date experimentale pentru metalele pure, dar nu se cunosc capacitățile calorice ale aliajelor. Acest caz este des întîlnit în metalurgie atunci cînd se cercetează elaborarea unor noi aliaje.

În cazul lichidelor metalice sau moleculare se poate folosi regula de aditivitate exprimată prin relația (3.19, *b*). Introducînd în această relație valorile incrementelor corespunzătoare elementelor în fază lichidă (tab. 3.2.) rezultă valori mai mari ale capacităților calorice decît în fază solidă.

Johnson și Huang [120] propun un alt procedeu aditiv, utilizabil pentru lichide organice care au mase moleculare mari și anume:

$$C_P = \sum_i n_i a_i, \qquad (3.21)$$

unde a_i reprezintă increment atomice și de grup. Astfel de increment sînt prezentate în tabelul 3.4. De exemplu, pentru hidrocarbura $C_6H_5—CH_2—CH—(CH_3)—C_2H_5$ se însumează incrementele din tabelul 3.4: $2(—CH_3)$; $2(—CH_2—)$; $1(—CH)$; $1(C_6H_5—)$. La 293 K se obține $C_P = 2 \cdot 9{,}9 + 2 \cdot 63 + 1 \cdot 5{,}4 + 1 \cdot 30{,}5 = 68{,}3$ cal/grad · mol.

Pentru lichide polare sau ionice (compuse din ioni monoatomici) la temperatura de topire Brdička [41] propune următoarea relație:

$$C_P = 7{,}25\, n, \qquad (3.22)$$

unde n este atomicitatea.

În cazul altor compuși David [45] propune:

$$C_P/n = 7{,}5\ (\pm 0{,}5)\ \text{cal/grad} \cdot \text{atom-g}. \qquad (3.22,\ a)$$

Ultimele două relații pot fi utilizate în calcule orientative.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.4

Incremente atomice și de grup la capacitatea calorică a lichidelor organice în sistemul Johnson-Huang [120] *la* 293 K(*a*-cal/mol · grad)

Grupa	100 *a*	*Grupa*	100 *a*	*Grupa*	100 *a*
1	2	1	2	1	2
— H (acid formic, formiați)	355	$-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\text{(esteri)}\end{smallmatrix}$	1 450	—Cl	860
$-CH_3$	990	$>C=O$	1 470	—Br	370
$-CH_2$	630	$-C\equiv N$	1 390	—S—	1 060
$>CH-$	540	—OH	1 100	$-NO_2$	1 530
— COOH	1 910	$-NH_2$	1 520	$-C_6H_5$	3 050
		—O—(eteri)	840		

3.2. CĂLDURI DE TRANSFORMARE

Trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare în altă stare de agregare, dintr-o formă alotropă sau polimorfă în altă formă alotropă sau polimorfă, reprezintă o *transformare de fază*. Astfel substanța A poate suferi următoarele transformări de fază:

$$A(s) \rightleftarrows A(l)\text{: topire,}$$

$$A(l) \rightleftarrows A(g)\text{: vaporizare,}$$

$$A(s) \rightleftarrows A(g)\text{: sublimare,}$$

A(modif. I) $\rightleftarrows$ A(modif. II) *transformare alotropă a elementelor sau polimorfă a combinațiilor.*

În condiții izobare transformările de fază sînt izoterme. Temperaturile de vaporizare și sublimare variază foarte mult cu presiunea în timp ce temperaturile de topire și de transformare în fază solidă au o variație mult mai mică cu presiunea. (vezi relația Clausius Clapeyron).

Transformările de fază sînt însoțite de efecte termice. Trecerea de la o fază stabilă la o temperatură mai coborîtă la o fază stabilă la o temperatură mai ridicată este însoțită de o absorbție de căldură (de ex. topirea), iar transformarea inversă (de ex. solidificarea) de o degajare de căldură; cele două călduri sînt egale și de semn contrar.

În calcule termochimice se utilizează mai frecvent *căldurile de transformare la presiune constantă*, care conform ecuației (2.13) reprezintă variații ale entalpiei (efecte termice izobare ΔH). Deoarece efectele termice nu depind de drum, căldurile de transformare vor avea aceeași proprietate. Astfel de exemplu căldura de sublimare, $\Delta^{su}H$, se va compune aditiv din căldura de topire, $\Delta^{t}H$ și din căldura de vaporizare, $\Delta^{v}H$:

$$\Delta^{su}H = \Delta^{t}H + \Delta^{v}H.$$

În cazul benzenului $\Delta^{t}H = 2{,}30$ kcal/mol,

$\Delta^{v}H = 8{,}48$ kcal/mol, iar $\Delta^{su}H = 10{,}78$ kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.5

Temperaturi și călduri de transformare alotropă (polimorfă), $\Delta^{tr}H$, de topire, $\Delta^{t}H$ și de vaporizare, $\Delta^{v}H$

Substanța	*Temp. de transformare*, K	$\Delta^{tr}H$, kcal/mol	*Temp. topire*, K	$\Delta^{t}H$, kcal/mol	*Temp. vaporizare*, K	$\Delta^{v}H$, kcal/mol
Ag	—	—	1233,8	2,65	2420	61,6
AgCl	—	—	728	3,1	1837	42,5
Al	—	—	932	2,5	2723	69,5
Al_2O_3	—	—	2303	26,0	—	—
Au	—	—	1336	3,05	3223	82,0
CaO	—	—	2888	19,0	—	—
Cl_2	—	—	172	1,53	239	4,88
Cu	—	—	1356	3,1	2843	73,3
Fe	1033 ($\alpha \rightarrow \beta$)	1,2	—	—	—	—
	1183 ($\beta \rightarrow \gamma$)	0,22	—	—	—	—
	1673 ($\gamma \rightarrow \delta$)	0,21	1809	3,3	3343	81,3
FeO	—	—	1651	7,4	—	—
H_2O	—	—	273	1,436	373	9,82
Hg	—	—	234	0,55	630	14,13
Mg	—	—	923	2,1	1378	30,5
NH_3	—	—	195	1,352	240	5,58
NaCl	—	—	1074	6,7	1738	40,7
Pb	—	—	600	1,15	2013	42,5
PbO	—	—	1159	6,6	—	—
Pt	—	—	2042	4,7	4443	112,1
S (rombic → monoclinic)	368,5	0,096	392	0,40	717,6	—
SO_2	—	—	197,5	1,77	263	5,96
Sn (alb → cenușiu)	286	0,50	505	1,69	2896	70,8
Zn	—	—	692,5	1,74	1180	27,3
ZnS (blendă → wurtzită)	1293	3,2	—	—	—	—

În tabelul 3.5 sînt redate temperaturile de transformare și căldurile de transformare pentru cîteva substanțe la $p = 1$ atm.

Ordinea valorilor efectelor termice (vezi tabelul 3.5) este următoarea:

$$\Delta^{tr}H < \Delta^{t}H < \Delta^{v}H < \Delta^{su}H.$$

Aplicînd ecuația (2.11) la transformările de fază rezultă următoarea relație între efectul termic de transformare în condiții izobare, ΔH_p și variația energiei interne ΔU_p.

$$\Delta H_p = \Delta U_p + P\Delta V_p \qquad (3.23)$$

Efectul termic izobar ΔH_p se compune aditiv din ΔU_p, denumită și *căldura internă de transformare* și din lucrul care însoțește transformarea respectivă. *Căldura internă de transformare reprezintă variația energiei interne a sistemu-*

Scanned with OKEN Scanner

lui datorită rearanjării moleculelor în substanță, modificării distanțelor intermoleculare, a stării de mișcare și de interacțiune a moleculelor. Partea preponderentă din valoarea lui ΔH_p corespunde căldurii interne de transformare. În cazul transformărilor de fază în care una dintre faze este gazoasă, lucrul reprezintă, comparativ cu căldura internă de transformare, o valoare apreciabilă.

Pentru transformări între faze condensate valoarea lucrului este neglijabilă și în acest caz efectul termic izobar este practic egal cu căldura internă de transformare.

De exemplu pentru transformarea de fază:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \cdot \Delta^v H_p = 9\,725 \text{ cal/mol.}$$

La 100°C, $V(l) = 18$ cm³/mol, iar $V(g) = 30$ l/mol.
Lucrul $P\Delta V = 1 \cdot (30 - 18 \cdot 10^{-3}) \approx 30$ l atm/mol $= 30 \cdot 24 = 720$ cal/mol.

Conform relației (3.23):

$$9\,725 = \Delta^v U_p + 720.$$

De unde $\Delta^v U_p = 9\,005$ cal/mol. Deci, circa 92% din căldura de vaporizare reprezintă căldură internă de transformare și circa 8% corespunde lucrului de dilatare.

În cazul transformării:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l), \qquad \Delta^t H = 1\,436 \text{ cal/mol.}$$

Volumul molar al gheții la 0°C este de 19,6 cm³/mol, iar al apei lichide 18 cm³/mol.

Produsul $P\Delta V_p = -1{,}6 \cdot 10^{-3}$ l · atm/mol $= -1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = -0{,}4$ cal/mol.

Deci conform relației (3.23):

$$1\,436 = \Delta^t U_p - 0{,}4.$$

Rezultă că $\Delta^t H_p \approx \Delta^t U_p$, deoarece valoarea produsului $P\Delta V_p$ poate fi neglijată.

3.3. CĂLDURI DE AMESTECARE ȘI CĂLDURI DE DIZOLVARE

Soluțiile, sisteme omogene formate din doi sau mai mulți componenți, pot fi obținute fie din componenți care se găsesc în aceeași stare de agregare, procesul de obținere fiind numit *amestecare*, fie din componenți care se găsesc în stări de agregare diferite, în acest caz procesul fiind numit *dizolvare*.

Amestecarea substanțelor care se găsesc în aceeași stare de agregare, la $T = ct$ și $P = ct$, dacă amestecul este ideal (soluții ideale) nu este însoțită de efect termic, dar este însoțită de efect termic în cazul amestecurilor reale (soluții reale).

Apariția unui efect termic la amestecare indică faptul că entalpia soluției este diferită de suma entalpiilor componenților, adică:

$$\Delta^{am} H = H(\text{soluție}) - n_1 H_1^\circ - n_2 H_2^\circ = H^E, \tag{3.24}$$

unde: n_1 și n_2 sînt numărul de moli ai componenților *1* și *2*; H (soluție) H_1° și H_2° sînt respectiv entalpiile soluției, ale componentului *1* și *2*; $\Delta^{am} H$ — căldura integrală de amestecare egală cu entalpia de exces integrală H^E.

Pentru soluții cu c componenți $(n = \sum_i n_i)$ vom avea:

$$\Delta^{am} H = H^E = H(\text{soluție}) - \sum_i n_i H_i^\circ. \tag{3.25}$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea căldurii integrale de amestecare, pe mol de soluție este:

$$\Delta^{am}H(1 \text{ mol soluție}) = \Delta^{am}H/n = H^E \text{ (1 mol soluție)}. \quad (3.26)$$

H^E(1 mol soluție) este entalpia de exces integrală raportată la un mol de soluție.

Entalpiile de exces parțial molare se pot defini [vezi ec. (1.11)]:

$$(\partial H^E/\partial n_i)_{T,\,P,\,n_j} = \overline{H}_i^E = \Delta^{am}\overline{H}_i; \quad (3.27)$$

$\overline{H}_i^E$ este definit de relația:

$$\overline{H}_i^E = \overline{H}_i - \overline{H}_i^0 \quad (3.27,\ a)$$

unde $\overline{H}_i^0$ și $\overline{H}_i$ sînt entalpiile parțial molare ale componentului i în stare pură și în soluții (vezi § 1,4). Între entalpiile de exces parțial molare și cele integrale există relațiile [vezi ec. (1.13) și (1.14)].

$$H^E = \sum_i n_i \overline{H}_i^E, \quad (3.28)$$

$$H^E(1 \text{ mol soluție}) = \sum_i x_i \overline{H}_i^E. \quad (3.28\ a)$$

În figura 3.4 sînt reprezentate entalpia integrală de exces H^E și entalpiile parțial molare de exces $\overline{H}_1^E$ și $\overline{H}_2^E$ în amestecul topit: $AgCl(x_1) + CsCl(x_2)$, la 800°C. H^E a fost determinată prin măsurători calorimetrice directe [127], iar mărimile parțial molare au fost calculate prin metoda grafică expusă în § 1.4 [vezi ec. (1.20) și fig. 1.1]. Această metodă este ilustrată și în figura 3.4, unde $\overline{H}_1^{E,\infty}$ și $\overline{H}_2^{E,\infty}$ sînt entalpiile de exces parțial molare limită, corespunzătoare soluțiilor de diluție infinită (respectiv a componentului *1* în componentul *2* ($\overline{H}_1^{E,\infty}$) și a componentului *2* în *1* ($\overline{H}_2^{E,\infty}$).

În cazul în care unul dintre componenții puri este în altă stare de agregare decît cea corespunzătoare fazei unice a soluției, pe lîngă efectul termic de amestecare are loc și o variație de energie corespunzătoare transformării stării de agregare, iar efectul termic total este *o căldură de dizolvare*. Foarte importante în practică sînt căldurile de dizolvare a solidelor în soluții lichide, de care ne vom ocupa în cele ce urmează. În acest caz căldura de dizolvare este însumarea efectului termic endoterm de rupere a rețelei cristaline și a efectului termic exoterm de solvatare a constituenților rețelei. Semnul căldurii de dizolvare este determinat de ponderea acestor două efecte.

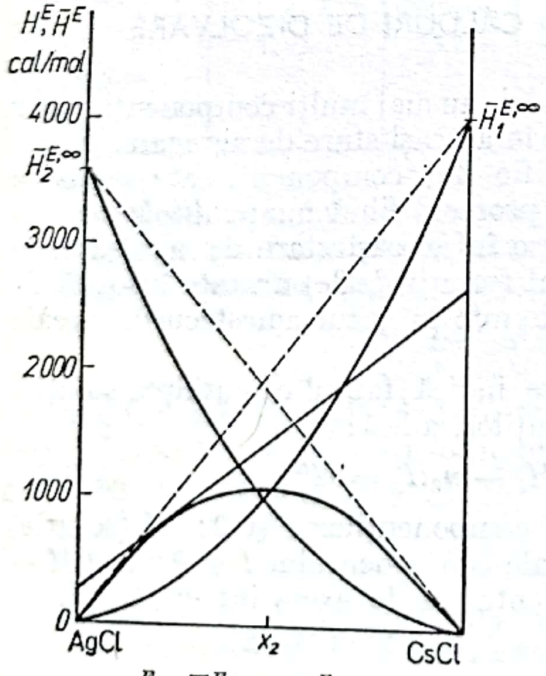


Fig. 3.4. H^E, $\overline{H}_{AgCl}^E$, $\overline{H}_{CsCl}^E - f(x_2)$, în amestecul topit $AgCl\ (x_1) + CsCl(x_2)$, la 800 °C.

Căldura parțial molară de dizolvare a componentului *2* (solvatul) în soluția lichidă este definită de relația:

$$\Delta^{diz}\overline{H}_2 = \overline{H}_2(soluție) - \overline{H}^\circ(solid). \quad (3.29)$$

Se vede că în (3.29) $\overline{H}_2$ și $\overline{H}_2^\circ$ sînt entalpiile parțial molare ale solvatului, în stări de agregare diferite, spre deosebire de (3.27, *a*) unde cele două mărimi parțial molare se referă la aceeași stare de agregare.

Prin măsurători calorimetrice directe se obține *căldura integrală de dizol-*

Scanned with OKEN Scanner

vare, aceasta reprezintă efectul termic obținut la amestecarea componenților puri. De obicei ea se referă la dizolvarea unui mol de substanță solidă în n_1 moli de solvent.

De exemplu, căldura integrală de dizolvare a 1 mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ la 25°C în apă (exprimată în calorii) este redată de relația:

$$\Delta^{diz}H = 800 - 5\,023\,[(n_1 - 10)/(n_1 + 11{,}24)]; \tag{3.30}$$

$n_1 = n_1' + 2$, iar n_1' este numărul efectiv de moli de apă cu care se amestecă $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Sînt două călduri limită integrale de dizolvare des utilizate în calculele fizico-chimice: *căldura primă (standard) integrală de dizolvare*, $\Delta^{diz}H^{\infty}$, care reprezintă efectul termic de formare a unei soluții de diluție infinită, cînd $n_1 \to \infty$ și *ultima căldură integrală de dizolvare* (sau *căldura totală de dizolvare* sau *căldura integrală de dizolvare la saturație*), $\Delta^{diz}H^{sat}$, care se referă la o *soluție aproape saturată*, respectiv $n_1 \to n_1$ (*sat*). Aceste două efecte termice nu se pot obține prin măsurători experimentale directe ci prin extrapolarea valorilor experimentale $\Delta^{diz}H$.

În exemplul de mai sus pentru $n_1 \to \infty$ se obține

$$\Delta^{diz}H^{\infty} = -4\,223 \text{ cal.}$$

Soluția saturată corespunde la concentrația $n_1(sat) = 10$ și se obține prin amestecarea a 1 mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ cu 8 moli H_2O. Din ecuația (3.30) se obține $\Delta^{diz}H^{sat} = 800$ cal.

Semnul opus al celor două călduri de dizolvare poate fi explicat prin aportul energiilor exoterme de solvatare care sînt preponderente la formarea soluțiilor foarte diluate.

Mărimile parțial molare ale căldurii de dizolvare sînt definite de ecuațiile:

$$\Delta^{dil}\overline{H}_1 = (\partial \Delta^{dil}H/\partial n_1)_{T,\,P\,n_2}; \tag{3.31}$$

$$\Delta^{diz}\overline{H}_2 = (\partial \Delta^{diz}H/\partial n_2)_{T,\,P,\,n_1}, \tag{3.31, a}$$

unde: $\Delta^{dil}\overline{H}_1$ este *căldura parțial molară* sau *diferențială de diluare*, iar $\Delta^{diz}\overline{H}_2$ — *căldura parțial molară* sau *diferențială de dizolvare*.

Semnificația fizică a acestor mărimi rezultă din definirea generală a mărimilor parțial molare date la § 1,4. $\Delta^{dil}\overline{H}_1$ reprezintă efectul termic care apare la introducerea unui mol de apă într-un volum foarte mare de soluție de compoziție dată, $\Delta^{diz}\overline{H}_2$ are aceeași semnificație, dar pentru substanță dizolvată. Aceste mărimi se calculează de obicei prin diferite metode grafice sau analitice.

Dacă avem la dispoziție o ecuație $\Delta^{diz}H = f$ (*compoziție*) evaluarea mărimilor parțial molare este facilitată. Astfel din ecuația (3.30) se obține:

$$\Delta^{dil}\overline{H}_1 = -5\,023 \cdot 21{,}24/(n_1 + 11{,}24)^2. \tag{3.32}$$

Cînd $n_1 \to \infty$ rezultă *prima căldură parțial molară de diluare* $\Delta^{dil}\overline{H}_1^{\infty}$, iar cînd $n_1 \to n_1$ (*sat*) se obține *ultima căldură parțial molară de diluare* $\Delta^{dil}\overline{H}_1^{sat}$. În condiții similare se definesc *prima căldură parțial molară de dizolvare*, $\Delta^{diz}\overline{H}_2^{\infty}$ și *ultima căldură parțial molară de dizolvare* $\Delta^{diz}\overline{H}_2^{sat}$.

Este evident că $\Delta^{dil}\overline{H}_1^{\infty} = 0$, deoarece la diluarea unei soluții foarte diluate efectul termic este practic nul.

În soluții apoase de electroliți, căldurile de diluare sînt în general exoterme ele fiind provocate de energiile de solvatare. Astfel din ecuația (3.30) se obține $\Delta^{dil}\overline{H}_1^{sat} = -236$ cal.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza ecuației (1.13) se poate scrie:

$$\Delta^{diz}H = n_1 \Delta^{dil}\overline{H}_1 + n_2 \Delta^{diz}\overline{H}_2. \qquad (3.33)$$

$\Delta^{diz}H$ (raportat la 1 mol substanță dizolvată) va fi:

$$\Delta^{diz}H \text{ (1 mol substanță dizolvată)} = (n_1/n_2) \cdot \Delta^{dil}\overline{H}_1 + \Delta^{diz}\overline{H}_2. \qquad (3.33,\ a)$$

Dacă $n_2 = 1$ se poate calcula căldura parțial molară de dizolvare din relația:

$$\Delta^{diz}\overline{H}_2 = \Delta^{diz}H - n_1\Delta^{dil}\overline{H}_1.$$

Pentru sistemul $CuCl_2 + H_2O$ se obține $\Delta^{diz}\overline{H}_2^{\infty} = -4\,223$ cal. Așa cum este de așteptat prima căldură integrală de dizolvare și prima căldură parțial molară de dizolvare, sînt egale între ele. Pentru ultima căldură parțial molară de dizolvare se obține:

$$\Delta^{diz}\overline{H}_2^{sat} = 800 - (10 \cdot 236) = 3\,160 \text{ cal.} \qquad (3.33,b)$$

Acest din urmă efect termic este aproximativ egal cu căldura de topire a $CuCl_2 \cdot H_2O$ recalculată pentru 25°C.

3.4. CĂLDURI DE REACȚIE. VARIAȚIA STOECHIOMETRICĂ A ENTALPIEI. AVANSAREA REACȚIEI

Reacțiile chimice sînt însoțite de un schimb de căldură cu mediul exterior, denumit *căldură de reacție*. Capitolul termodinamicii chimice care studiază căldurile de reacție se numește *termochimie*.

În termochimie căldurile de reacție se măsoară fie în condiții *izocore-izoterme*, fie în condiții *izobare-izoterme*. Căldurile de reacție determinate în aceste condiții sînt denumite *efecte termice* ale reacțiilor. Conform ecuațiilor (2.8) și (2.13) căldura de reacție la volum constant Q_V și cea la presiune constantă Q_P vor fi respectiv egale cu variația energiei interne a sistemului reactant $\Delta^r U_V$ sau a entalpiei $\Delta^r H_P$.

Energia internă sau entalpia produșilor de reacție $\sum_{i'} \nu'_i U_{A'_i} \left(\sum_i \nu'_i H_{A'_i}\right)$ poate fi diferită de cea a reactanților $\sum_i \nu_i U_{Ai} \left(\sum_i \nu_i H_{A_i}\right)$. De exemplu în reacția:

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl\ (g),$$

învelișul electronic al moleculei HCl este diferit de cel al moleculelor H_2 și Cl_2. De aici provine o variație a energiei interne care se traduce printr-o degajare de căldură — *căldura de reacție*. După cum are loc o *degajare* sau o *absorbție* de căldură, reacția chimică este *exotermă* sau *endotermă*.

Deoarece în cele mai multe cazuri reacțiile chimice au loc în condiții izobare, variația stării energetice a sistemului va fi caracterizată prin variația entalpiei.

În cazul reacției chimice care se desfășoară după schema generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_i A'_i + \ldots, \qquad (3.34)$$

unde: i este indicele numeric al reactantului A_i, căruia îi corespunde coeficientul stoechiometric ν_i, iar i' indicele numeric al produsului de reacție cu coeficientul stoechiometric ν'_i.

Scanned with OKEN Scanner

La $T = ct$ și $P = ct$ variația entalpiei procesului va fi:

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_{i'} \nu'_i H_{A'_i} - \sum_i \nu_i H_{A_i}, \tag{3.35}$$

unde cu H_{A_i} s-au notat entalpiile molare.

$\Delta^r H_{T,P}$ este *variația stoechiometrică a entalpiei*, sau *căldura de reacție*.

De exemplu, în cazul *reacției lui* B o u d o u a r d, care are loc în cuptorul metalurgic:

$$CO_2\,(g) + C\,(s) = 2CO\ (g),$$

variația stoechiometrică a entalpiei, $\Delta^r H_{T,P}$, va fi:

$$\Delta^r H_{T,P} = 2H_{CO} - H_C - H_{CO_2}.$$

Entalpiile absolute ale substanțelor nu pot fi determinate în cadrul termodinamicii chimice. În termodinamica chimică interesează *variația stoechiometrică a entalpiei*, $\Delta^r H_{T,P}$, care poate fi măsurată calorimetric sau determinată prin alte metode.

În raționamentul de mai sus s-a subînțeles că transformarea de la stînga la dreapta este totală și că masele de substanță care iau parte la reacție sînt cele date în ecuația stoechiometrică.

Dar se poate arăta că ecuația de definire a căldurii de reacție (3.35) are o valabilitate generală, adică se aplică și atunci cînd inițial avem $n_{1,0}, n_{2,0} \ldots n'_{1,0}, n'_{2,0} \ldots$ moli, iar la timpul t avem $n_1, n_2, \ldots n'_1, n'_2 \ldots$ moli.

În acest caz la un moment dat vom avea:

$$\begin{aligned} n_i - n_{i,0}/(-\nu_i) &= \lambda \ \text{(pentru reactantul } i) \\ n_i - n_{i,0}/\nu'_i &= \lambda \ \text{(pentru produsul } i) \end{aligned} \tag{3.36}$$

Pentru reactanți semnul este (—), iar pentru produși este (+). λ este denumită *avansarea reacției* (vezi § 12.1).

Cînd reacția încă n-a început (la timpul zero), avansarea $\lambda = 0$. Cînd $\nu_1, \nu_2 \ldots$ moli din substanțele $A_1, A_2 \ldots$ s-au transformat în ν'_1, ν'_2 moli din $A'_1, A'_2 \ldots$ atunci avansarea $\lambda = 1$.

Ecuațiile (3.36) decurg din *legea proporțiilor definite* și pot fi exemplificate astfel:

să presupunem că la reacția:

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g),$$

după un timp t s-au transformat 0,3 moli de N_2, vom avea:

$$\frac{-0{,}3}{-1} = \frac{-0{,}9}{-3} = \frac{0{,}6}{2} = 0{,}3.$$

În acest caz avansarea este $\lambda = 0{,}3$. Dacă în exemplul de mai sus s-ar fi transformat 1 mol de N_2, atunci ar fi fost $\lambda = 1$.

Variația entalpiei $dH_{T,P}$ într-un proces elementar este (vezi ec. 1.12):

$$dH_{T,P} = \overline{H}_{A'_1}\, dn'_1 + \overline{H}_{A'_2}\, dn'_2 + \ldots + (\overline{H}_{A_1} dn_1 + \overline{H}_{A_2} dn_2 + \ldots),$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$dH_{T,P} = \sum_i \overline{H}_{A_i'}\, dn_i' + \sum_i \overline{H}_{A_i}\, dn_i. \tag{3.37}$$

Prin diferențierea ecuațiilor (3.36) se obține:

$dn_i' = \nu_i' d\lambda$ (pentru produsul i) (3.38, a) și

$dn_i = -\nu_i d\lambda$ (pentru reactantul i). (3.38,b)

Înlocuind ecuația (3.38,a) și (3.38,b) în relația (3.37) se obține:

$$dH_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' \overline{H}_{A_i'} - \sum_i \nu_i \overline{H}_{A_i}\right) d\lambda,$$

sau

$$\Delta^r H_{T,P} = (dH/d\lambda)_{T,P} = \sum_i \nu_i' \overline{H}_{A_i'} - \sum_i \nu_i \overline{H}_{A_i}. \tag{3.39}$$

Ecuația (3.35) este un caz particular al ecuației (3.39) cînd $H_i = \overline{H}_i$.

În condiții izocore-izoterme, căldura de reacție este egală cu variația energiei interne a sistemului, $\Delta^r U_{T,V}$, în cursul reacției:

$$\Delta^r U_{T,V} = \sum_i \nu_i' U_{A_i'} - \sum_i \nu_i U_{A_i}. \tag{3.39,a}$$

Operatorul Δ^r, poate fi aplicat oricărei funcții termodinamice X cu condiția specificării variabilelor menținute constante, de exemplu:

$$\Delta^r X_{T,P} = \sum_i \nu_i' X_{A_i'} - \sum_i \nu_i X_{A_i}. \tag{3.39,b}$$

Ecuația (3.39) este un caz particular al ecuației generale:

$$\Delta^r X_{T,P} = \sum_i \nu_i' \overline{X}_{A_i'} - \sum_i \nu_i \overline{X}_{A_i}, \tag{3.39,c}$$

unde $\overline{X}_i$ este valoarea parțial molară a funcției X.

Deoarece în calculele termodinamice se operează de obicei cu proprietățile substanțelor pure (cînd $\overline{X}_i = X_i$) în cele ce urmează se va utiliza de preferință ecuația (3.39,b), respectiv (3.35) și (3.39,a).

Între efectul termic izobar, $\Delta^r H_{T,P}$ și efectul termic izocor, $\Delta^r U_{T,V}$, la reacții în gaze ideale, cînd $\Delta U_{T,P} = \Delta^r U_{T,V}$ (vezi ec. 2.22) se poate scrie pe baza relației (2.11) egalitatea:

$$\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,V} + P\Delta^r V_{T,P}. \tag{3.40}$$

La reacțiile la care participă numai faze condensate $\Delta^r V_{T,P}$ are o valoare neglijabilă.

De exemplu în cazul reacției:

$$Ag(s) + 1/2\ I_2(g) = AgI(s)$$

produsul $P\Delta^r V$, la $P = 1$ atm, are valoarea 0,1 cal, deci cu o bună aproximație $\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,P}$. La reacțiile la care participă și gaze și are loc o variație a numărului de moli de gaz, termenul $P\Delta^r V_{T,P}$ trebuie considerat în calcule.

Scanned with OKEN Scanner

Expresia:

$$\sum_i \nu'_i - \sum_i \nu_i = \Delta\nu \qquad (3.41)$$

reprezintă variația coeficienților stoechiometrici într-o reacție.

În cazul reacțiilor în faza gazoasă lucrul mecanic este dat de relația: $P\,\Delta^r V_{T,P} = \Delta\nu RT$ și în acest caz ecuația (3.40) devine:

$$\Delta^r H_{T,P} - \Delta^r U_{T,V} = \Delta\nu RT, \quad \text{sau:} \qquad (3.42)$$

$$Q_P - Q_V = \Delta\nu RT. \qquad (3.42, a)$$

De exemplu, la reacția de sinteză a apei:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(g), \qquad \Delta\nu = -0{,}5.$$

Deci la 25°C, $Q_P - Q_V = -0{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = -296$ cal.

La această reacție se măsoară experimental $Q_P = -57{,}800$ kcal, iar $Q_V = -57{,}800 - (-0{,}296) = -57{,}504$ kcal.

În acest caz $|Q_P| > |Q_V|$, deoarece reacția este exotermă și are loc cu o micșorare de volum (sistemul primește lucru mecanic din exterior, care se transformă în căldură).

Dacă reacția este eterogenă la calcularea lucrului mecanic, $\Delta\nu RT$, se ia în considerație numai variația numărului de moli ai substanțelor gazoase.

De exemplu la *reacția lui* B o u d u a r d:

$$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g),$$

$\Delta\nu = 1$, $Q_P - Q_V = 1 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = 592$ cal. și $Q_P = 14{,}080$ kcal.

Rezultă: $Q_V = 14{,}080 - 0{,}592 = 13{,}488$ kcal.

$Q_P > Q_V$ deoarece reacția este endotermă și are loc cu mărire de volum, (o parte din căldură se transformă în lucru).

$Q_P = Q_V$ cînd $\Delta\nu = 0$, cum ar fi, de exemplu, în cazul reacției omogene:

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl\ (g),$$

sau cel al reacției eterogene:

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g).$$

Deoarece reacțiile chimice sînt însoțite de efecte termice sînt denumite *reacții termochimice.*

Trebuie menționat că există două sisteme de scriere a reacțiilor termochimice: *sistemul termodinamic* și *sistemul termochimic.* În ambele sisteme sînt notate stările de agregare ale substanțelor participante la reacții prin (*s*), (*l*) și (*g*). În sistemul termodinamic efectul termic al reacției este notat în dreapta ecuației, iar în sistemul termochimic este inclus în ecuația reacției chimice.

De exemplu, reacția de formare a apei în sistemul termodinamic este:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2\ (g) = H_2O\ (l), \qquad \Delta^r H = -68{,}3 \text{ kcal},$$

iar în sistemul termochimic este:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2\ (g) = H_2O\ (l) + 68{,}3 \text{ kcal}.$$

În sistemul termochimic căldura de reacție și efectul termic au semne diferite: $Q_P = -\Delta^r H_{T,P}$ respectiv $Q_V = -\Delta^r U_{T,V}$.

În acest curs se va utiliza numai sistemul termodinamic în care Q_P și Q_V au același semn cu $\Delta^r H_{T,P}$ respectiv $\Delta^r U_{T,V}$.

Scanned with OKEN Scanner

3.5. LEGEA LUI HESS

În anul 1840, pe baza a numeroase măsurători calorimetrice executate de el însuși, Hess a găsit următoarea lege:

Căldura de reacție (Q_V sau Q_P) *nu depinde de drumul reacției, adică de stadiile ei intermediare, ci depinde numai de natura și de starea reactanților și produșilor de reacție.* Este evident că această lege decurge din principiul întîi al termodinamicii, deoarece așa cum s-a arătat anterior Q_P și Q_V sînt *efecte termice* reprezentînd variația funcțiilor de stare U și H. Este însă interesant de remarcat că *legea lui* Hess a fost descoperită înaintea principiului întîi și a formulării lui matematice.

Legea lui Hess, aplicată la reacții izobare, este ilustrată de următorul exemplu ($P = 1$ atm, $T = 298$ K):

Fierul poate să reacționeze cu oxigenul și să dea direct oxidul superior:

$$2\,Fe\,(s) + 3/2\,O_2\,(g) = Fe_2O_3\,(s); \qquad \Delta^r H_a = -\,195{,}60 \text{ kcal } (a)$$

Aceeași reacție poate să decurgă în două stadii, cu formarea intermediară a monoxidului de fier și oxidarea acestuia pînă la Fe_2O_3:

$$2\,Fe\,(s) + O_2\,(g) = 2FeO\,(s); \qquad \Delta^r H_b = -\,126{,}40 \text{ kcal } (b),$$
$$2\,FeO\,(s) + 1/2\,O_2\,(g) = Fe_2O_3\,(s); \qquad \Delta^r H_c = -\,69{,}20 \text{ kcal } (c).$$

Ecuația stoechiometrică (a) se poate obține prin adunarea ecuațiilor stoechiometrice (b) și (c). Aceeași operație se poate face și cu căldurile de reacție, respectiv:

$$\Delta^r H_a = \Delta^r H_b + \Delta^r H_c$$

Un alt exemplu ($P = 1$ atm, $T = 298$ K): formarea sulfatului de plumb care poate avea loc pe două căi diferite:

$$Pb\,(s) + S\,(s) = PbS\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,23{,}10 \text{ kcal},$$
$$PbS\,(s) + 2O_2\,(g) = PbSO_4\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,196{,}20 \text{ kcal},$$
$$Pb\,(s) + S\,(s) + 2O_2\,(g) = PbSO_4\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,219{,}30 \text{ kcal}.$$

sau:

$$Pb\,(s) + 1/2\,O_2\,(g) = PbO\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,52{,}00 \text{ kcal},$$
$$S\,(s) + O_2\,(g) = SO_2\,(g); \qquad \Delta^r H = -\,70{,}92 \text{ kcal},$$
$$SO_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) = SO_3\,(g); \qquad \Delta^r H = -\,23{,}38 \text{ kcal},$$
$$PbO\,(s) + SO_3\,(g) = PbSO_4\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,72{,}7 \text{ kcal},$$
$$Pb\,(s) + S\,(s) + 2O_2\,(g) = PbSO_4\,(s); \qquad \Delta^r H = -\,219{,}00 \text{ kcal}.$$

După cum se vede, concordanța între cele două călduri de reacție este foarte bună, eroarea medie fiind sub 0,15%.

Legea lui Hess are aplicații foarte importante în termochimie. Cu ajutorul ei din călduri de reacție măsurate direct (calorimetric) se calculează alte călduri de reacție a căror determinare experimentală este dificilă: reacții foarte rapide sau foarte lente, reacții care decurg în condiții extreme de temperatură sau presiune etc.

De exemplu, transformarea grafitului în diamant este un proces care se realizează astăzi la scară industrială, dar determinarea calorimetrică a căldurii de reacție este practic imposibilă. Ea poate fi însă evaluată cu ajutorul legii lui Hess ($P = 1$ atm, $T = 298$ K):

$$C\,(grafit) + O_2\,(g) = CO_2\,(g); \qquad \Delta^r H = -\,93{,}968 \text{ kcal } (a);$$
$$C\,(diamant) + O_2\,(g) = CO_2\,(g); \qquad \Delta^r H = -\,94{,}422 \text{ kcal } (b).$$

Scanned with OKEN Scanner

Scăzînd reacția (*b*) din (*a*) se obține:

$$C\ (grafit) = C\ (diamant) \qquad \Delta^r H = 0{,}454\ \text{kcal},$$

reacția fiind endotermă.

Din exemplele de mai sus se vede că se pot face cu ecuațiile termochimice aceleași operații ca și cu ecuațiile algebrice.

3.5.1. CĂLDURILE DE FORMARE ȘI CĂLDURILE DE ARDERE

O utilizare foarte largă în calculele termochimice o au *căldurile de formare*. Căldura de formare a unei substanțe reprezintă *efectul termic care se produce la formarea substanței respective din elemente*.

În practică ne interesează mai ales căldurile de formare la presiune constantă, $\Delta^f H_{T,P}$. Căldurile de formare depind de temperatură, de presiune (mai ales atunci cînd la reacție iau parte gaze) și de starea fizică a substanțelor care participă la reacție. Pentru a putea compara între ele diferitele călduri de formare, ele trebuie luate la *o stare de referință* comună sau *stare standard*. Se consideră ca stare standard presiunea de o atmosferă și temperatura T. În termochimie această temperatură este luată egală cu 298,16 K. Efectele termice astfel definite se numesc *călduri de formare standard* la temperatura de 298,16 K și se notează cu $\Delta^f H^\circ_{298}$ (indicele inferior se referă la temperatură, iar indicele superior (°) la presiunea $P = 1$ atm). Elementele și produsul de reacție se iau în starea fizică stabilă corespunzătoare condițiilor de temperatură și presiune standard.

Astfel, de exemplu, căldura de formare standard a apei se referă la sinteza apei din oxigen și hidrogen molecular după reacția:

$$H_2\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) = H_2O\,(l)$$

și nu la reacția de combinare a atomilor de hidrogen și oxigen.

Căldurile de formare standard ale unor substanțe sînt tabelate (vezi tab. 3.1).

Din definirea căldurilor de formare standard rezultă că *efectul termic standard de formare a elementelor este zero*.

Pentru o reacție chimică generalizată [(vezi ec. (3.34)] se poate scrie ecuația:

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_{i'} \nu'_i H_{A'_i} - \sum_{i} \nu_i H_{A_i} = \sum_{i'} \nu'_i \Delta^f H_{A'_i} - \sum_{i} \nu_i \Delta^f H_{A_i}, \qquad (3.43)$$

unde: $\Delta^r H_{T,P}$ este căldura de reacție și $\Delta^f H_{A_i}$ — căldurile de formare ale substanțelor care iau parte la reacție.

Relația de mai sus rezultă din ecuația de definire a căldurii de reacție (ec. 3.35) și din legea lui H e s s și permite calcularea căldurilor de reacție din căldurile de formare. Ea are o importanță practică deosebită deoarece permite alcătuirea tabelelor de date termochimice *pe substanțe* și nu pe *reacții chimice*, care de fapt sînt nelimitate ca număr.

Utilizarea tabelelor de date termochimice pentru calculul căldurilor de reacție poate fi ilustrată de reacția de reducere a Fe_2O_3 cu oxid de carbon:

$$Fe_2O_3\ (s) + 3CO\ (g) = 2Fe\ (s) + 3CO_2\ (g).$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd ecuația (3.43) și introducînd căldurile de formare ale Fe_2O_3, CO și CO_2 din tabelul 3.1., se obține căldura de reacție:

$$\Delta^r H^\circ_{298} = (-93{,}968)\cdot 3 - (-196{,}200) - (-26{,}416)\cdot 3 = -6{,}462 \text{ kcal}.$$

Căldurile de formare standard reproduse în tabele nu sînt întotdeauna rezultatul unor măsurători calorimetrice directe. În multe cazuri ele s-au obținut prin calcul, din legea lui H e s s, ca de exemplu căldura de formare a $PbSO_4$.

Altă grupă de călduri de reacție sînt *căldurile de ardere* care reprezintă *efectul termic al reacției de ardere în oxigen a unui mol de substanță cu formarea oxizilor superiori, la presiunea de o atmosferă și la o temperatură dată* (în termochimie egală cu 298,16 K). Dacă substanța este o hidrocarbură carbonul este ars pînă la CO_2 (g) și hidrogenul pînă la H_2O (l). De exemplu, căldura de ardere a metanului este redată de următoarea reacție:

$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) = 2H_2O\,(l) + CO_2\,(g); \qquad \Delta H^\circ_{298} = -212{,}798 \text{ kcal}.$$

În tehnică căldurile de ardere sînt utilizate pentru caracterizarea puterii calorice a combustibililor. Ele se exprimă în kcal/kg pentru combustibilii solizi, în kcal/l pentru cei lichizi și în kcal/m³ pentru combustibilii gazoși.

Din căldurile de ardere se pot calcula *căldurile de reacție* după ecuația:

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_i \nu_i \Delta^a H_{A_i} - \sum_{i'} \nu'_i \Delta^a H_{A'_i} \qquad (3.44)$$

Se observă că regula de adunare este inversă decît în ecuația (3.43), deoarece substanța combustibilă figurează în partea stîngă a ecuației stoechiometrice.

Căldurile de ardere în condiții standard ($t = 25°C$ și $p = 1$ Atm) se găsesc de asemenea tabelate.

De exemplu pentru reacția:

$$2C\,(diamant) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons C_2H_6\,(g),$$

efectul termic nu poate fi determinat experimental deoarece la combinarea carbonului cu H_2 rezultă un amestec de hidrocarburi (același lucru este valabil și pentru alte hidrocarburi).

Cunoscînd căldurile de ardere pentru reactanți și produși se calculează efectul termic al reacției:

$$(\Delta^f H^\circ_{298})_{C_2H_6} = 2(\Delta^a H_{298})_{C(diamant)} + 3(\Delta^a H^\circ_{298})_{H_2} - (\Delta^a H^\circ_{298})_{C_2H_6},$$

$$(\Delta^f H^\circ_{298})_{C_2H_6} = -2\cdot 94{,}4 - 3\cdot 68{,}3 - (-372{,}8) = -20{,}9 \text{ kcal}.$$

3.5.2. REGULI TERMOCHIMICE

În afară de metodele bazate pe considerente termodinamice, căldurile de reacție mai pot fi calculate aproximativ și cu ajutorul unor reguli termochimice.

Calcularea lui $\Delta^r H_{T,P}$ din energii de legătură. La baza acestui calcul stă *ipoteza aditivității energiilor diferitelor legături*. Energia de legătură este valoarea medie a energiei necesare pentru ruperea unei legături chimice de un tip dat, raportată la un mol de substanță.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul termic al unei reacții este egal cu diferența dintre energiile legăturilor rupte și a celor formate:

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_i (n_i \varepsilon_i)_{rupte} - \sum_i (n_i \varepsilon_i)_{formate}, \qquad (3.45)$$

n_i reprezentînd numărul de legături de tip i cu energia de legătură ε_i.

Pe baza relației:

$$\Delta^f H_{T,P} = \sum_i (n_i \varepsilon_i)\ \textit{reactanți} + \sum_i s_i Q_i\ \textit{subl.} - \sum_i (n_i \varepsilon_i)\ \textit{produși}, \qquad (3.46)$$

se poate calcula căldura de formare a unui produs gazos din elemente care se găsesc în stare gazoasă monoatomică.

În această relație: n_i și ε_i au semnificațiile date anterior,

s_i este numărul atomilor elementului solid i, iar

Q_i *subl.* — căldura atomică de sublimare.

Numai energiile de disociere ale moleculelor biatomice au o semnificație teoretică riguroasă, valoarea lor fiind determinată din spectrele optice ale moleculelor.

Energiile de legătură ale moleculelor mai complicate sînt aproximative deoarece la evaluarea lor energiile legăturilor s-au considerat aditive și s-au neglijat interacțiunile dintre ele.

În tabelul 3.6 sînt date valorile unor energii de disociere pentru molecule biatomice, pentru radicali, pentru cîteva legături simple și multiple la 298 K (în kcal/mol) după B e n s o n [105].

T a b e l u l 3.6

Energii de disociere la 298 K, kcal/mol.

Legătura	*Energia de disociere*	*Legătura*	*Energia de disociere*	*Legătura*	*Energia de disociere*
H — H	104,2	HO—H	119	N≡N	226
O — O	119,2	CH_3CO_2—H	112	HC≡CH	230
N — N	226	CH_3O—H	102	HC≡N	224
F — F	38	C_6H_5O—H	85	C=O	257
Cl — Cl	58	H_3C—CH_3	88	CH_2=CH_2	163
Br — Br	46				
I — I	36	$(CH_3)_3C$—CH_3	80	CH_2=O	175
H — O	102,4	$(CH_3)_3$—C—$C(CH_3)_3$	67,5	O=O	119
H — F	135,8				
H — Cl	103,0	$(C_6H_5)_3C$—$C(C_6H_5)_3$	15	HN=O	115
H — Br	87,5	NC—CN	144	HN=NH	109
H — I	71,3				
H — C	81	C_6H_5—C_6H_5	100		
H — N	86	CH_3—H	104		
H — S	85	CH_3CH_2—H	98		
		C_6H_5—H	103		
		H_2N—NH_2	58		
		H_2N—H	103		

Din tabel rezultă că energia de disociere depinde de structura fiecărei molecule și nu numai de natura legăturii disociate.

Scanned with OKEN Scanner

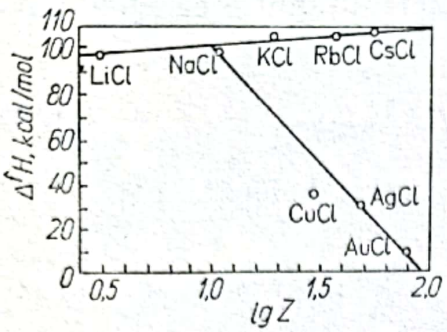


Fig. 3.5. Variația $\Delta^f H$ în funcție de lg Z.

Folosind relația (3.46) și datele din tabelul 3.6 să calculăm entalpia de formare a etanului din C (*diamant*) și $H_2(g)$.

$$2C\ (diamant) + 3H_2\ (g) = C_2H_6\ (g),$$

$$\Delta^f H_{C_2H_6} = 3\varepsilon_{H-H} + 2Q_S C(diamant) - (\varepsilon_{C-C} + 6\varepsilon_{C-H}).$$

Deoarece căldura de sublimare a diamantului este 171,7 kcal/mol, $\Delta^f H_{T,P}$ va fi:

$$\Delta^f H_{C_2H_6} = 3 \cdot 104{,}2 + 2 \cdot 171{,}7 - (88 + 6 \cdot 98) = -20 \text{ kcal},$$

Valoare concordantă cu cea calculată anterior din călduri de ardere: $(\Delta^f H^0_{293})\ C_2H_6 = 20{,}9$ kcal.

Pentru căldurile de formare ale combinațiilor metalice se poate utiliza cu rezultate satisfăcătoare *relația lui* Kapustinski:

$$\Delta^f H^\circ_{298}/n = a \lg Z + b, \tag{3.47}$$

unde n este valența cationului; Z — numărul de ordine al metalului în sistemul periodic al elementelor, iar a și b sînt două constante empirice, care pentru același anion depind de poziția metalului în sistemul periodic.

În figura 3.5 este ilustrată verificarea relației (3.47) pentru combinațiile cu clorul ale metalelor din prima grupă.

Numeroase metode aproximative de calcul a entalpiilor de reacție sînt date în [28].

3.6. VARIAȚIA ENTALPIEI ȘI CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA. LEGEA LUI KIRCHHOFF

Ecuația (2.15) dă dependența entalpiei de T și P:

$$dH = (\partial H/\partial T)_P\, dT + (\partial H/\partial P)_T dP.$$

Vom trata variația entalpiei cu temperatura la presiune constantă.

Dacă ne referim la încălzirea izobară a unui mol de substanță și ținem seama și de relația (2.17) rezultă:

$$dH_P = C_P\, dT. \tag{3.48}$$

Variația entalpiei la încălzirea izobară a substanței între T_1 și T_2 se obține prin integrarea relației (3.48):

$$\Delta H_P = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT. \tag{3.49}$$

De exemplu: pentru încălzirea izobară a unui mol de Cu de la 273 K la 373 K, știind că expresia capacității calorice a Cu este:

$$C_P = 5{,}44 + 1{,}462 \cdot 10^{-3}\, T,$$

Scanned with OKEN Scanner

va fi necesară cantitatea de căldură ΔH_P dată de relația:

$$\Delta H_P = \int_{273}^{373} (5{,}44 + 1{,}462 \cdot 10^{-3} T)\, dT = 519{,}2 \text{ cal/mol}.$$

Cînd între limitele de temperatură au loc și transformări de fază, la calcularea variației entalpiei trebuie adăugate și căldurile de transformare. Astfel, dacă ne referim la încălzirea unui mol de substanță solidă, care pe intervalul $T_1 - T_2$ se topește, variația efectului termic va fi:

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_t} C_P\, dT + \Delta^t H + \int_{T_t}^{T_2} C'_P\, dT, \qquad (3.50)$$

unde: C_P și C'_P reprezintă capacitățile calorice ale substanței în fază solidă și în fază lichidă, iar $\Delta^t H$ — căldura molară de topire.

În figura 3.6 este redată variația entalpiei cu temperatura pentru cîteva substanțe la $P = 1$ atm luîndu-se convențional $H_0^\circ = 0$. Porțiunile verticale ale curbelor corespund transformărilor de fază.

De exemplu pentru apă la 273K are loc topirea ($\Delta^t H$), iar la 373K are loc fierberea ($\Delta^v H$).

Și în cazul variației *căldurii de reacție* cu T și P, prezintă interes, din punct de vedere practic, numai variația efectului termic izobar cu temperatura.

Derivînd în raport cu T relația (3.35) rezultă:

$$(\partial \Delta^r H / \partial T)_P = \sum_{i'} \nu'_i (\partial H_{A'i} / \partial T)_P - \sum_i \nu_i (\partial H_{Ai} / \partial T)_P. \qquad (3.51)$$

Pe baza relațiilor (2.17) și (3.39,*b*), relația (3.49) capătă forma:

$$(\partial \Delta^r H / \partial T)_P = \sum_{i'} \nu'_i C_{P'_{A_i}} - \sum_i \nu_i C_{PA_i} = \Delta^r C_P. \qquad (3.52)$$

Relația (3.52) este *expresia diferențială a legii lui* K i r c h h o f f. Conform acestei *legi variația efectului termic al unei reacții cu temperatura este egală cu variația stoechiometrică a capacității calorice.*

În funcție de valoarea $\Delta^r C_P$ efectul termic crește, scade, sau rămîne constant, cu creșterea temperaturii.

Ca exemplu de reacții cărora le crește efectul termic cu temperatura pot fi date reacțiile de formare a: HCl, NH_3, CO_2, H_2O etc.; reacțiile de descompunere a acestor substanțe sînt reacții al căror efect termic scade cu temperatura.

Dacă $\Delta^r C_P$ schimbă semnul pe intervalul de temperatură investigat, curba de variație a efectului termic al reacției cu temperatura trece printr-o valoare extremă (maxim sau minim). Astfel, efectul termic al reacției de formare a oxidului de carbon prezintă un minim în jurul temperaturii de 500°C, al reacției de oxidare a amoniacului în jurul temperaturii de 750°C, iar

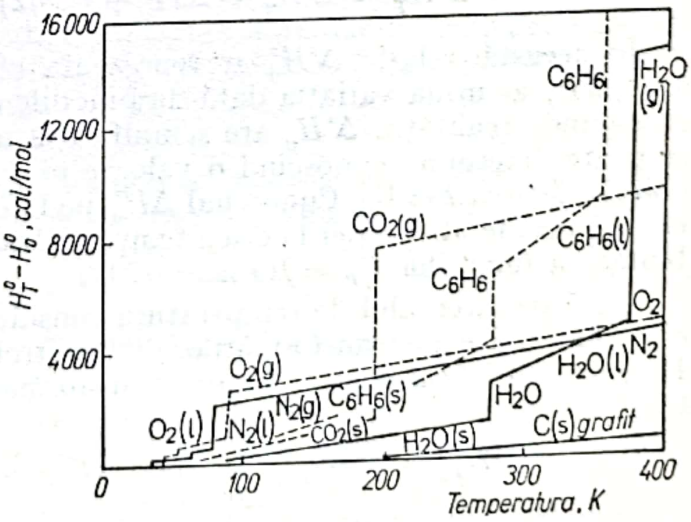


Fig. 3.6. Variația entalpiei cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

efectul termic a reacției de oxidare a bioxidului de sulf prezintă un maxim în jurul temperaturii de 150°C.

Pentru ca să se obțină variația efectului termic pentru un interval finit de temperatură, forma diferențială a ecuației lui Kirchhoff (3.52) trebuie integrată.

La presiunea constantă:

$$d\Delta^r H_P = (\partial \Delta^r H_P / \partial T)_P \, dT = \Delta^r C_P \, dT. \tag{3.53}$$

Integrînd relația (3.53) între limitele T_1 și T_2 rezultă:

$$\Delta^r H_{T_2} = \Delta^r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r C_P \, dT. \tag{3.54}$$

Relația (3.54) reprezintă *forma integrală a legii lui* Kirchhoff; pe baza ei se poate calcula efectul termic al unei reacții la temperatura T_2, dacă se cunoaște efectul termic la o temperatură T_1 și capacitățile calorice ale tuturor participanților la reacție în intervalul de temperatură $T_1 - T_2$.

Pe intervale mici de temperatură $\Delta^r C_P = ct.$ iar relația (3.52) devine:

$$\Delta^r H_{T_2} = \Delta^r H_{T_1} + \Delta^r C_P \, (T_2 - T_1). \tag{3.55}$$

Dacă expresiile empirice ale capacităților corespund relației (3.10), $\Delta^r C_P$ este:

$$\Delta^r C_P = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2. \tag{3.56}$$

Δa, Δb, Δc reprezintă variațiile stoechiometrice ale coeficienților a, b și c.

Considerînd temperatura de referință $T_1 = 298$ K, și înlocuind în (3.54), relația (3.56), după integrare, se obține:

$$\Delta^r H_T^\circ = \Delta^r H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + (\Delta b/2)(T^2 - 298^2) + (\Delta c/3)(T^3 - 298^3). \tag{3.57}$$

Integrarea poate fi efectuată numai în limitele de temperatură pentru care au fost stabilite funcțiile empirice $C_P = f(T)$.

În cazul în care temperatura de referință $T_1 = 0$ K, forma integrală a ecuației lui Kirchhoff este:

$$\Delta^r H_T^\circ = \Delta^r H_0^\circ + \Delta a T + (\Delta b/2) T^2 + (\Delta c/3) T^3. \tag{3.58}$$

În această relație $\Delta^r H_0^\circ$ ar reprezenta efectul termic al reacției la 0 K dacă $\Delta^r C_P$ ar urma variația dată de funcțiile empirice pînă la 0 K, ceea ce nu corespunde realității. $\Delta^r H_0^\circ$ are semnificația unei constante de integrare care se poate determina cunoscînd o valoare experimentală a lui $\Delta^r H_T^\circ$ (T are de obicei valoarea 298 K). Cunoscînd ΔH_0°, pe baza relației (3.58), se poate calcula efectul termic al reacției la orice temperatură, cuprinsă în intervalul de valabilitate a funcțiilor $C_P = f(T)$.

Dacă pe intervalul de temperatură considerat au loc transformări de fază, efectele termice ale transformărilor de fază trebuie incluse în calculul lui ΔH_T. De exemplu în cazul unei singure transformări:

$$\Delta^r H_{T_2}^\circ = \Delta^r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_{tr}} \Delta^r C_P \, dT \pm \nu \, \Delta^{tr} H + \int_{T_{tr}}^{T_2} \Delta^r C'_P \, dT, \tag{3.59}$$

[(+) pentru produși (—) pentru reactanți]

Scanned with OKEN Scanner

unde: T_{tr} este temperatura de transformare (a unui participant la reacție; $\Delta^{tr}H^{\circ}$ — efectul termic molar al transformării de fază; $\Delta^{r}C'_{P}$ — variația stoechiometrică a capacității calorice, calculată ținîndu-se seama de capacitatea calorică a substanței în faza nouă.

Ca exemplu, să se calculeze căldura de combustie a hidrogenului la 400°C, cunoscîndu-se următoarele date (vezi și tab. 3.7):

$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$; $\Delta^{r}H^{\circ}_{298} = -136\,635$ cal și entalpia de vaporizare:

$$\Delta^{v}H^{\circ}_{373} = 9\,725 \text{ cal/mol.}$$

Tabelul 3.7.

$C_P = f(T)$ *pentru* $O_2(g)$, $H_2(g)$, $H_2O(l)$ și $H_2O(g)$ și $\Delta^{r}C_P = f(T)$

Substanța	C°_P, cal/mol. grad	Intervalul de temp., K
O_2 (g)	$6{,}0954 + 3{,}2533 \cdot 10^{-3}T - 10{,}171 \cdot 10^{-7}T^2$	273—2000
H_2 (g)	$6{,}9469 - 0{,}1999 \cdot 10^{-3}T + 4{,}808 \cdot 10^{-7}T^2$	273—2000
H_2O (l)	18,016	298—373
H_2O (g)	$7{,}1873 + 2{,}3733 \cdot 10^{-3}T + 2{,}084\ 10^{-7}T^2$	373—2000
$\Delta^{r}C_P$	$16{,}0428 - 2{,}8535\ 10^{-3}\ T + 0{,}555\ 10^{-7}T^2$	298—373
$\Delta^{r}C_P$	$-5{,}6146 + 1{,}8931\ 10^{-3}T + 4{,}723\ 10^{-7}T^2$	373—2000

Deoarece pe intervalul de temperatură dat are loc vaporizarea apei, relația (3.59) trebuie scrisă în forma:

$$\Delta^{r}H^{\circ}_{673} = \Delta^{r}H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{373} \Delta^{r}C'_{P}\,dT + 2\Delta^{v}H^{\circ}_{373} + \int_{373}^{673} \Delta^{r}C''_{P}\,dT.$$

Pentru calcularea lui $\Delta^{r}C'_{P}$ se introduce valoarea corespunzătoare capacității calorice a apei lichide, iar pentru $\Delta^{r}C''_{P}$ cea corespunzătoare capacității calorice a apei gazoase. Efectuînd calculele rezultă:

$$\Delta^{r}H^{\circ}_{673} = -136\,635 + 1\,138 + 19\,450 - 1\,352 = -117\,399 \text{ cal.}$$

Relația lui Kirchhoff poate fi utilizată nu numai la calcularea variației căldurii de reacție cu temperatura dar și la variația cu T a altor efecte termice: ale transformărilor de fază, ale amestecării etc.

De exemplu: transformarea modificației α a fierului (rețea cubică centrată) în modificația γ (rețea cubică cu fețe centrate) are loc la 910°C (1183°K) cu o absorbție de căldură

$$\Delta^{tr}H^{\circ}_{1183} = 215 \text{ cal/atom-g.}$$

Capacitățile calorice atomice la această temperatură sînt $C_P(\alpha) = 9{,}83$ cal/grad · atom-g și $C_P(\gamma) = 8{,}15$ cal/grad · atom-g.

Să calculăm căldura de transformare la 927°C (1200 K). Intervalul de temperatură fiind mic, se poate considera că $\Delta C_P = 1{,}68$ cal/grad · atom-g, nu depinde de temperatură. Se obține:

$$\Delta^{tr}H^{\circ}_{1200} = \Delta^{tr}H^{\circ}_{1183} + \int_{1183}^{1200} \Delta C_P dT = 215 - 1{,}68 \cdot 17 = 186{,}4 \text{ cal/atom-g.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

ENTROPIA

4.1. PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Există în natură și în practica industrială o grupă de procese care pot decurge *spontan* adică *fără consum de lucru mecanic din exterior*. De exemplu, trecerea căldurii de la un corp cald la un corp rece, amestecarea a două gaze diferite, egalarea presiunilor la gaze etc. Din acest grup de fenomene fac parte și reacțiile chimice. Mersul acestor procese poate fi prevăzut și studiat cantitativ cu ajutorul *principiului al doilea al termodinamicii*.

Spre deosebire de principiul întîi al termodinamicii, principiul al doilea are un domeniu de aplicare mai limitat. El se poate aplica numai sistemelor formate dintr-un număr mare de particule. Această limitare rezultă din legile mecanicii statistice și va fi explicată în partea a V-a a cursului.

Primele formulări ale principiului al doilea au fost date independent, de Clausius (1850) și de Kelvin (1851) și sînt enunțate în modul următor:

Este imposibil de realizat o transformare al cărei unic rezultat final să fie o transmitere a căldurii de la un corp cu o temperatură dată, la altul cu o temperatură mai ridicată (postulatul lui Clausius); și

Este imposibil de realizat un proces al cărui unic rezultat să fie o transformare în lucru mecanic a căldurii luate de la o sursă de temperatură uniformă (postulatul lui Kelvin).

Anterior acestor postulate (1824), Sadi Carnot a găsit relația de transformare a căldurii în lucru mecanic, care reprezintă de fapt prima formulare matematică a principiului al doilea.

Carnot a imaginat următorul proces de transformare a căldurii în lucru mecanic, denumit *Ciclul* Carnot, care este reprezentat în figura 4.1. „Mașina termică" este constituită dintr-un cilindru cu piston în care se găsește un fluid. Printr-un proces de dilatare izotermă reversibilă (izoterma AB), fluidul ia o cantitate de căldură Q_1 de la un termostat care se găsește la temperatura T_1 (sursa caldă). Printr-o dilatare adiabatică reversibilă, fluidul se răcește de la temperatura T_1 la T_2 (adiabata BC). Apoi fluidul este comprimat izoterm reversibil (izoterma CD) cheltuindu-se un lucru mecanic din exterior și cedîndu-se cantitatea de căldură Q_2 unui termostat care se găsește la temperatura T_2 (sursa rece). În sfîrșit printr-o comprimare adiabatică reversibilă (adiabata DA), fluidul este readus la starea inițială. Deoarece lucrurile mecanice în cele două procese adiabatice sînt egale și de semn contrar, lucrul mecanic (suprafața $ABCD$) obținut în acest proces ciclic este:

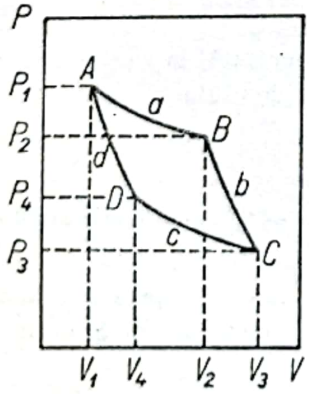


Fig. 4.1. *Ciclul* Carnot.

$$L = Q_1 - (-Q_2) = Q_1 + Q_2. \qquad (4.1)$$

În ecuația (4.1) s-a ținut seama de convenția de semne făcută anterior (§ 1.5): Q_2 avînd semn negativ, fiind o căldură cedată mediului exterior.

Această egalitate rezultă din principiul întîi al termodinamicii aplicat la procesele ciclice (ec. 2.1).

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul de transformare a căldurii în lucru mecanic este:

$$\eta = L/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1. \tag{4.2}$$

Se postulează că între cantitățile de căldură Q și temperaturile absolute T există o relație de directă proporționalitate:

$$\eta = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1. \tag{4.3}$$

Relația (4.3) ne dă *randamentul maxim* de transformare a căldurii în lucru mecanic, deoarece toate procesele descrise au fost presupuse reversibile. Dacă în ciclu apar și procese ireversibile, atunci lucrul mecanic este mai mic, adică:

$$\eta < (T_1 - T_2)/T_1.$$

În forma cea mai generală *relația lui* Carnot va fi deci:

$$\eta = (Q_1 + Q_2)/Q_1 \leqslant (T_1 - T_2)/T_1. \tag{4.4}$$

Din relația (4.4) rezultă că eficacitatea economică a transformării căldurii în lucru mecanic este în general mică; astfel se poate calcula ușor că o mașină cu aburi de tip clasic care funcționează între 135°C și 100°C are un randament maxim de 9,4%, iar o mașină modernă care funcționează cu abur supraîncălzit la 500°C și cu răcirea condensatorului la 25°C are un randament de 61%.

Din relația (4.4) rezultă de asemenea *imposibilitatea construirii unui perpetuum mobile de speța a doua*, adică a unei mașini termice care să furnizeze lucru mecanic utilizînd o singură sursă de căldură.

O parte din căldură Q_2 nu poate fi transformată în lucru mecanic și este redată mediului exterior tot sub formă de căldură.

Relația (4.4) are un caracter fenomenologic. Ea poate fi verificată pentru fiecare caz în parte dacă se cunoaște ecuația de stare a fluidului care suferă transformările.

De exemplu, în cazul particular în care fluidul este un gaz ideal, în cele două procese adiabatice, lucrul mecanic este efectuat pe seama variației energiei interne și are valori egale și de semn contrar. Pe adiabata BC gazul se răcește de la temperatura T_1 la T_2, iar pe adiabata DA gazul se încălzește de la T_2 la T_1. Dacă intervalul de temperatură, $T_2 - T_1$, este mic se poate considera capacitatea calorică C_V constantă și în acest caz variația energiei interne a gazului ideal pe adiabate este:

$$\Delta U_{BC} = C_V (T_2 - T_1);$$

$$\Delta U_{DA} = C_V (T_1 - T_2).$$

Lucrul mecanic în dilatarea izotermă AB, este egal cu cantitatea de căldură Q_1, primită de la sursa caldă la temperatura T_1:

$$Q_1 = RT_1 \ln (V_2/V_1). \tag{4.5}$$

Pe izoterma CD lucrul mecanic de comprimare este egal cu cantitatea de căldură Q_2, cedată sursei reci la temperatura T_2:

$$-Q_2 = RT_2 \ln(V_4/V_3). \tag{4.5, a}$$

Lucrul mecanic, L, efectuat de sistem în cursul transformării ciclice, este conform ecuației (4.1):

$$L = Q_1 + Q_2 = RT_1 \ln (V_2/V_1) + RT_2 \ln (V_4/V_3). \tag{4.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind ecuația adiabatei (2.37, *b*):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

și

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

se obține următoarea relație între volume:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Făcînd înlocuirea în ecuația (4.6) se găsește pentru η expresia:

$$\eta = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = R(T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1)/RT_1 \ln (V_2/V_1), \text{ deci}$$

se regăsește relația (4.3):

$$\eta = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1.$$

4.1.1. SCARA TERMODINAMICĂ A TEMPERATURILOR

Ecuația (4.3) constituie și o relație de definire a *scării termodinamice (absolute) a temperaturilor*. Din ecuația (4.3) rezultă că *temperatura de zero absolut este temperatura limită pentru sursa rece a unei mașini Carnot.*

Cînd $T_2 = 0$ randamentul η devine egal cu unitatea. Nu poate exista o temperatură mai mică decît $T_2 = 0$. Dacă se determină experimental randamentul maxim al unei mașini Carnot, care funcționează între două temperaturi t_1 și t_2, exprimate, de exemplu, în *grade* Celsius, se obține din (4.3) relația de transformare:

$$T = 273{,}16 + t. \tag{4.7}$$

Ecuația (4.7) se poate obține și din *legile lui* Gay-Lussac referitoare la gazul ideal:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \text{ și } P = P_0(1 + \beta t). \tag{4.8}$$

Gay-Lussac a găsit experimental că:

$$\alpha = \beta = 1/273{,}16.$$

Se vede ușor că pentru $t = -273{,}16°C$, volumul V și presiunea P capătă valorile zero. Deci, temperatura $t = -273{,}16°C$ poate fi considerată ca temperatura de zero absolut. La temperaturi mai mici s-ar obține valori negative pentru volum și presiune. Definirea temperaturii absolute cu ajutorul relației lui Carnot are avantajul că nu depinde de proprietățile fizice ale unei substanțe oarecare.

Kelvin *a verificat relația* (4.7) *pe cele două căi* (1849—1854) obținînd rezultate perfect concordante și introducînd *scara absolută a temperaturilor* care îi poartă numele.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (4.3) se poate scrie sub forma:

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0. \tag{4.9}$$

Raportul Q/T, dintre cantitatea de căldură schimbată izoterm și reversibil și temperatura corespunzătoare schimbului, se numește *căldură redusă*. Deci *la un ciclu* Carnot *reversibil suma căldurilor reduse este zero.*

Descompunînd un ciclu reversibil oarecare în *cicluri* Carnot *elementare*, ca în figura 4.2, pentru fiecare ciclu elementar se poate scrie:

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0.$$

Însumînd toate căldurile reduse corespunzătoare acestor cicluri se obține:

$$\oint \delta Q_{rev}/T = 0. \tag{4.10}$$

Mărimea $\delta Q_{rev} / T$ se notează cu dS. Funcția S, denumită entropie, a fost introdusă de Clausius în anul 1864 și este definită de relația:

$$dS = \delta Q_{rev} / T. \tag{4.11}$$

În continuare se va renunța la indicele „reversibil" dar trebuie avut în vedere că schimbul de căldură din relația de definire a entropiei se referă la procese reversibile.

Din relația (4.10) rezultă:

$$\oint dS = 0. \tag{4.12}$$

Deci, entropia este o *funcție de stare* care se bucură de toate proprietățile variabilelor de stare. Variația dS este o diferențială totală exactă, iar la o trecere a sistemului dintr-o stare *1* într-o stare *2*, variația entropiei este:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS. \tag{4.13}$$

S-a arătat (§ 2.2) că mărimea δQ nu este o diferențială totală exactă. Dacă se înmulțește δQ cu $1/T$ se obține o diferențială totală exactă, iar $1/T$ este în limbaj matematic *factorul integrant* al lui δQ.

Entropia este o funcție extensivă și se măsoară în cal/mol · grad. Această unitate se numește *unitate entropică* sau Clausius (u.e, sau Cl).

Comparînd relația (2.2) pentru două procese, unul reversibil și altul ireversibil, efectuate de un sistem plecînd din aceeași stare inițială *1* și ajungînd la starea finală *2*, variația energiei interne pentru cele două procese va fi conform relației (2.2):

$$\Delta U = Q_{rev} - L_{rev} \quad \text{și} \quad \Delta U = Q_{irev} - L_{irev}.$$

Deoarece ΔU are aceeași valoare, iar $L_{rev} > L_{irev}$ rezultă că $Q_{rev} > Q_{irev}$ și de asemenea:

$$\delta Q_{rev}/T > \delta Q_{irev}/T,$$

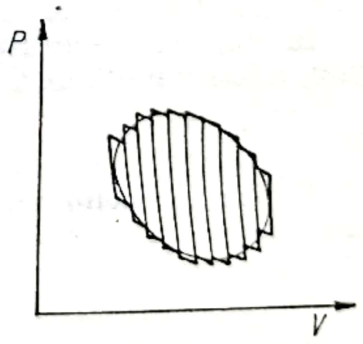


Fig. 4.2. Descompunerea unui ciclu reversibil în *cicluri* Carnot *elementare.*

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$dS > \delta Q_{irev}/T. \tag{4.14}$$

Reunind cele două expresii (4.11) și (4.14) și renunțînd la indici, se obține:

$$dS \geqslant \delta Q/T. \tag{4.15}$$

Relația (4.15) reprezintă formularea matematică cea mai generală a principiului al doilea al termodinamicii.

Sensul fizic al noțiunii de entropie va fi explicat cu ajutorul mecanicii statistice (vezi partea a V-a).

Pe baza relațiilor (4.15), (2.4) și (2.13) se obțin următoarele expresii:

$$T\,dS \geqslant dU + P\,dV \tag{4.16}$$

și

$$T\,dS \geqslant dH - V\,dP. \tag{4.17}$$

În *sisteme izolate* (U și V sau H și P — constante) au loc numai procese adiabatice ($\delta Q = 0$) și ecuațiile (4.16) și (4.17) devin:

$dS_{U,V} \geqslant 0$; (4.18), respectiv $dS_{H,P} \geqslant 0$; (4.18,*a*) sau prin integrare:

$\Delta S_{U,V} \geqslant 0$; (4.19) sau $\Delta S_{H,P} \geqslant 0$. (4.19,*a*)

Deci principiul al doilea al termodinamicii se poate formula cu ajutorul entropiei astfel: *în orice sistem izolat entropia sistemului păstrează o valoare constantă dacă în sistem au loc numai procese reversibile și entropia crește dacă au loc și procese ireversibile. Orice sistem izolat tinde către starea de entropie maximă.*

4.2.1. CĂLDURA NECOMPENSATĂ ȘI ENTROPIA CREATĂ

Relația fundamentală a principiului al doilea (4.15) se poate scrie și sub forma:

$$T\,dS - \delta Q \geqslant 0. \tag{4.20}$$

În cazul proceselor reversibile: $\delta Q = T\,dS$.

În procesele ireversibile $\delta Q < T\,dS$, iar diferența $\delta\bar{Q}$, dintre cele două mărimi, a fost numită de C l a u s i u s *căldură necompensată*, respectiv:

$$\delta\bar{Q} = T\,dS - \delta Q. \tag{4.21}$$

Putem deci defini principiul al doilea al termodinamicii cu ajutorul căldurii necompensate.

$$\delta\bar{Q} \geqslant 0. \tag{4.22}$$

Ecuația (4.21) se poate scrie și sub forma:

$$dS = \delta Q/T + \delta\bar{Q}/T. \tag{4.23}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd următoarele notații:

$$d_e S = \delta Q/T \tag{4.24}$$

și

$$d_i S = \delta \bar{Q}/T, \tag{4.25}$$

unde: $d_e S$ este *entropia schimbată de sistem cu mediul exterior*, iar $d_i S$ este *entropia creată în cursul procesului ireversibil*, ecuația (4.23) devine:

$$\mathrm{d}S = d_e S + d_i S, \tag{4.26}$$

Din ecuațiile (4.22) și (4.25) rezultă următoarea ecuație de definire a principiului al doilea:

$$d_i S \geqslant 0. \tag{4.27}$$

Ecuația (4.27), ca și ecuația (4.15), are un caracter foarte general și nu implică nici un fel de condiții limitative ca de exemplu ecuațiile (4.18) și (4.18,*a*) Ea exprimă esența principiului al doilea al termodinamicii; spre deosebire de energia internă care rămîne constantă în sistemele termodinamice, entropia poate fi creată dacă în sisteme au loc procese ireversibile.

Din ecuațiile (4.26) și (4.27) rezultă:

$$\mathrm{d}S \geqslant d_e S. \tag{4.28}$$

Deci, în procesele reversibile, entropia creată $d_i S = 0$ și variația entropiei este riguros egală cu entropia schimbată cu mediul exterior. Pentru sisteme izolate, cînd $d_e S = 0$, ecuația (4.28) se reduce la ecuațiie (4.18).

4.3. VARIAȚIA ENTROPIEI ÎN PROCESE TERMODINAMICE

4.3.1. VARIAȚIA ENTROPIEI CU PARAMETRII DE STARE

Din relația de definire a entropiei (4.11):

$$\mathrm{d}S = \delta Q/T$$

și din relațiile (2.4) și (2.14):

$$\mathrm{d}U = \delta Q - P\,\mathrm{d}V;$$

și:

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_V \mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V;$$

se obține:

$$\mathrm{d}S = (1/T)\,(\partial U/\partial T)_V \mathrm{d}T + (1/T)[(\partial U/\partial V)_T + P]\mathrm{d}V, \tag{4.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

Făcînd un raționament analog, din relațiile (4.21), (2.13) și (2.15) rezultă:

$$dS = (1/T)(\partial H/\partial T)_P dT + (1/T)[(\partial H/\partial P)_T - V]dP. \tag{4.30}$$

Considerînd $S = f(T, V)$ sau $S = f(T, P)$, se poate scrie:

$$dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV \tag{4.31}$$

și:

$$dS = (\partial S/\partial T)_P dT + (\partial S/\partial P)_T dP. \tag{4.32}$$

Comparînd aceste două relații cu relațiile (4.29) și (4.30) și ținînd seama de (2.16) și (2.17) se obține:

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T, \tag{4.33}$$

$$(\partial S/\partial T)_P = C_P/T; \tag{4.34}$$

$$(\partial S/\partial V)_T = (1/T)[(\partial U/\partial V)_T + P] \tag{4.35}$$

și:

$$(\partial S/\partial P)_T = (1/T)[(\partial H/\partial P)_T - V]. \tag{4.36}$$

În cazul proceselor reversibile, ecuațiile (4.16) și (4.17) devin:

$$T\,dS = dU + P\,dV \tag{4.37}$$

și

$$T\,dS = dH - V\,dP. \tag{4.38}$$

Considerînd $f(T, V, S) = 0$, pe baza ecuației (1.9) se obține:

$$(\partial T/\partial V)_S (\partial V/\partial S)_T (\partial S/\partial T)_V = -1 \tag{4.39}$$

Combinînd această relație cu egalitatea:

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V, \tag{4.40}$$

dedusă din ecuațiile (1.6) și (4.37) rezultă:

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V. \tag{4.41}$$

În mod analog pentru $f(T, P, S) = 0$, pe baza ecuațiilor (1.9), (1.6) și (4.38) rezultă ecuațiile:

$$(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P \quad \text{și} \tag{4.42}$$

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P. \tag{4.43}$$

Cele patru relații: (4.40); (4.41); (4.42) și (4.43) sînt denumite *ecuațiile lui* Maxwell.

Înlocuind derivatele parțiale din (4.31) și (4.32) cu valorile lor din ecuațiile: (4.33), (4.34) și (4.41) și (4.43) se obține:

$$dS = (C_V/T)\,dT + (\partial P/\partial T)_V dV \quad \text{și} \tag{4.44}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$dS = (C_P/T)dT - (\partial V/\partial T)_P dP. \tag{4.45}$$

În paragrafele următoare relațiile (4.44) și (4.45) vor fi utilizate pentru calculul variației entropiei în funcție de temperatură, volum și presiune.

4.3.2. UNELE RELAȚII ÎNTRE CONSTANTELE TERMODINAMICE ALE SUBSTANȚELOR

Din ecuația dedusă anterior (2.47):

$$\alpha = \beta \chi_T P$$

și din relația de definire a coeficientului β (2.45) rezultă:

$$P\beta = (\partial P/\partial T)_V = \alpha/\chi_T. \tag{4.46}$$

În aceste relații α este *coeficientul de dilatare termică*, χ_T este *coeficientul de compresibilitate izoterm* și β — *coeficientul termic al presiunii.*

Din ultima relație și din ecuațiile (4.35) și (4.41) se regăsește ecuația presiunii totale (2.25):

$$(\partial U/\partial V)_T + P = T \cdot \alpha/\chi_T, \tag{4.47}$$

utilizată atît pentru calcularea presiunii interne (2.25, *a*) cît și a diferenței $C_P - C_V$ (3.9, *c*).

Din ecuațiile (4.36) și (4.43) se deduce următoarea expresie pentru coeficientul de presiune al entalpiei [vezi ec. (2.19)]:

$$l = (\partial H/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P + V, \tag{4.48}$$

care este utilizată în termodinamica gazului real (cap. 6).

Scriind ecuațiile (4.44) și (4.45) sub forma:

$$T\,dS = C_V dT + T\,(\partial P/\partial T)_V dV \text{ și}$$

$$T\,dS = C_P\,dT - T\,(\partial V/\partial T)_P dP \text{ și}$$

considerînd $dS = 0$ rezultă:

$$C_P/C_V = -[(\partial V/\partial T)_P/(\partial P/\partial T)_V]\,(\partial P/\partial V)_S. \tag{4.49}$$

Conform ecuației (2.46):

$$-(\partial V/\partial T)_P/(\partial P/\partial T)_V = (\partial V/\partial P)_T.$$

Deci ecuația (4.49) devine:

$$C_P/C_V = \gamma = (\partial V/\partial P)_T/(\partial V/\partial P)_S. \tag{4.50}$$

Ținînd seama de relațiile (2.43), (2.43, *a*) și (4.50) regăsim relația (2.49): $\gamma = \chi_T/\chi_S$, care permite calcularea compresibilității izoterme χ_T din cea adiabatică χ_S, prin intermediul vitezelor ultrasonice.

Din ecuațiile (4.44), (4.45) și (1.6) se obțin derivatele capacităților calorice în raport cu volumul, respectiv cu presiunea:

$$(\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_V \tag{4.51}$$

și

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P. \tag{4.52}$$

Scanned with OKEN Scanner

4.3.3. VARIAȚIA ENTROPIEI LA TRANSFORMĂRILE DE FAZĂ

Transformările de fază (de exemplu topirea, vaporizarea) sînt procese reversibile izoterme, iar *entropia de transformare* se calculează direct prin integrarea relației (4.11). Se obține:

$$\Delta^{tr}S = Q_{tr}/T_{tr}, \tag{4.53}$$

unde Q_{tr} este efectul termic de transformare. În condiții izobare:

$$\Delta^{tr}S = \Delta^{tr}H/T_{tr}, \tag{4.54}$$

unde cu $\Delta^{tr}H$ și T_{tr} s-au notat respectiv căldura molară de transformare și temperatura de transformare.

De exemplu, căldura de topire a mercurului este $\Delta^{t}H = 560$ cal/mol, iar cea de vaporizare $\Delta^{v}H = 14\ 400$ cal/mol.

Temperaturile respective de transformare sînt $T_t = 234$ K, iar $T_f = 635$K.

Se va obține:

$$\Delta^{t}S = 560/234 = 2{,}39 \text{ cal/grad.mol},$$

$$\Delta^{v}S = 14\ 400/633 = 22{,}9 \text{ cal/grad.mol}.$$

Regula lui Trouton conform căreia raportul dintre căldura molară de vaporizare și temperatura absolută de fierbere T_f este constant, K_T, poate fi formulată cu ajutorul entropiei astfel: entropia de vaporizare a lichidelor moleculare neasociate, la T_f, este egală cu *constanta lui* Trouton K_T:

$$K_T = \Delta^{v}H/T_f = 21 \div 24 \text{ cal/mol.grad}. \tag{4.54 ,a}$$

Lichidele asociate atît în stare lichidă cît și în stare de vapori au $K_T < 21$ cal/mol.grad, de exemplu pentru acid formic $K_T = 14{,}8$ cal/mol.grad, iar pentru acid acetic $K_T = 14{,}9$ cal/mol.grad. Lichidele asociate numai în fază lichidă au valoarea entropiei de vaporizare mai mare decît 21 cal/mol.grad; astfel pentru apă $K_T = 26$ cal/mol.grad, iar pentru amoniac $K_T = 27{,}2$ cal/mol.grad.

4.3.4. CALCULUL VARIAȚIEI ENTROPIEI CU TEMPERATURA, VOLUMUL ȘI PRESIUNEA

Prin integrarea relației (4.33), la volum constant, se obține:

$$\Delta S_V = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T, \tag{4.55}$$

unde ΔS reprezintă variația entropiei molare la încălzirea unei substanțe de la temperatura T_1 la temperatura T_2.

Pentru procesul izobar, din (4.34) rezultă:

$$\Delta S_P = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{4.56}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în intervalul de temperatură considerat capacitățile calorice sînt constante, se obține:

$$\Delta S_V = C_V \ln T_2/T_1 \tag{4.57}$$

și

$$\Delta S_P = C_P \ln T_2/T_1. \tag{4.58}$$

Să calculăm, de exemplu, variația entropiei la încălzirea unui mol de mercur de la temperatura $T_1 = 234$ K, care reprezintă temperatura de topire a Hg, pînă la $T_2 = 298$ K. În acest interval se poate considera capacitatea calorică constantă și anume $C_P = 6{,}7$ cal/mol.grad. Se obține:

$$\Delta S_P = 6{,}7 \cdot 2{,}303 \log (298/234) = 1{,}62 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}.$$

Dacă între temperaturile T_1 și T_2 au loc și transformări de fază, trebuie adunate și entropiile de transformare, iar integrarea se face pe porțiuni.

Ecuația (4.58) se poate scrie sub o formă mai generală:

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T. \tag{4.59}$$

Se vede că entropia S_T la o temperatură oarecare se poate calcula numai cu aproximarea unei constante de integrare S_{T_0}, care reprezintă entropia la o temperatură de referință. Deci, calculul *valorii absolute* a entropiei nu se poate face în cadrul principiului al doilea al termodinamicii; această problemă se rezolvă cu ajutorul *postulatului lui* Planck (vezi § 4.4).

Entropiile absolute standard S°_{298}, la $T_0 = 298{,}16$ K, ale metalelor și ale majorității combinațiilor anorganice, sînt reproduse în tabelele de date termochimice.

Variația entropiei în funcție de volum și presiune poate fi calculată prin integrarea ecuațiilor (4.41) și (4.43) dacă se cunosc mărimile $(\partial P/\partial T)_V$ și $(\partial V/\partial T)_P$. Aceste mărimi se obțin din ecuația de stare a substanței care suferă transformările.

Un exemplu de calcul, pentru cazul gazului ideal, este dat în paragraful următor.

4.3.5. ENTROPIA GAZULUI IDEAL

În cazul particular al gazului ideal derivatele parțiale fiind:

$(\partial P/\partial T)_V = R/V$ și $(\partial V/\partial T)_P = R/P$ ecuațiile (4.44) și (4.45) devin:

$$\mathrm{d}S = (C_V/T)\mathrm{d}T + (R/V)\mathrm{d}V \tag{4.60}$$

și

$$\mathrm{d}S = (C_P/T)\,\mathrm{d}T - (R/P)\mathrm{d}P. \tag{4.61}$$

La trecerea unui gaz ideal de la o stare *1* la o stare *2 variația de entropie* va fi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1), \tag{4.62}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln (T_2/T_1) + R \ln (P_1/P_2). \tag{4.63}$$

Într-un proces izoterm variația entropiei este:

$$\Delta S_T = R \ln (V_2/V_1) = R \ln (P_1/P_2). \tag{4.64}$$

Într-un proces izobar:

$$\Delta S_p = C_p \ln (T_2/T_1), \tag{4.65}$$

iar într-un proces izocor:

$$\Delta S_V = C_V \ln (T_2/T_1). \tag{4.66}$$

Capacitățile calorice C_p și C_V au fost considerate independente de temperatură.

Integrînd nedefinit ecuațiile (4.60) și (4.61) se obține entropia gazului, cu aproximația constantei de integrare ($S°$):

$$S_T = S° + C_V \ln T + R \ln V, \tag{4.67}$$

respectiv:

$$S_T = S°' + C_p \ln T - R \ln P. \tag{4.68}$$

Integrarea nedefinită a ecuațiilor (4.60) și (4.61) la $T = ct.$ dă:

$$S_T = S^{(\circ)} + R \ln V, \tag{4.69}$$

respectiv:

$$S_T = S^{(\circ)\prime} - R \ln P; \tag{4.70}$$

unde $S^{(\circ)}$ și $S^{(\circ)\prime}$ sînt funcții de temperatură.

4.3.6. ENTROPIA DE AMESTECARE

Se consideră un sistem format din k gaze ideale distribuite într-un recipient compartimentat; cîte n_1, n_2 ... n_i ... moli în fiecare compartiment. T și P sînt aceleași în întregul sistem. După îndepărtarea pereților compartimentelor gazele se amestecă. Presiunea totală a amestecului rămîne P, însă fiecare gaz se va găsi, după amestecare, la presiunea P_1, P_2, ... P_i ...

Variația entropiei la amestecare $\Delta^{am} S$ va fi egală cu diferența dintre entropia amestecului (S_{II}) și cea corespunzătoare sistemului în stare inițială (S_I). S_I și S_{II}, conform relației (4.70), vor fi:

$$S_I = \sum_i n_i [S_i^{(\circ)\prime} - R \ln P], \tag{4.71}$$

iar

$$S_{II} = \sum_i n_i [S_i^{(\circ)\prime} - R \ln P_i]. \tag{4.72}$$

Rezultă pentru $\Delta^{am} S$ expresia:

$$\Delta^{am} S = -\sum_i n_i R \ln P_i/P. \tag{4.73}$$

Deoarece pentru un amestec gazos: $P_i/P = x_i$, unde x_i este fracția molară a componentului i, ecuația (4.73) devine:

$$\Delta^{am} S = -\sum_i n_i R \ln x_i. \tag{4.74}$$

Scanned with OKEN Scanner

La formarea unui mol de *amestec gazos variația molară a entropiei* va fi:

$$\Delta^{am}S\ (1\ \text{mol. soluție}) = -\sum_i x_i R \ln x_i > 0. \tag{4.75}$$

Relația (4.75), dedusă pentru o soluție de gaze ideale, are o valabilitate generală, putînd fi utilizată la studiul oricărei soluții ideale, indiferent de starea de agregare (vezi partea a II-a, partea a V-a).

4.3.7. ENTROPIA DE REACȚIE

În *cazul reacției chimice generalizate* (3.34), *entropia de reacție la P și T constante*, $\Delta^r S_{T,P}$, va fi dată de relația (3.39) în care $X = S$:

$$\Delta^r S_{T,P} = \sum_{i'} \nu'_i S_{A'_i} - \sum_i \nu_i S_{A_i}, \tag{4.76}$$

unde $S_{A'_i}$ și S_{A_i} reprezintă entropiile molare ale produsului de reacție A'_i și a reactantului A_i.

Variația entropiei de reacție cu temperatura, în condiții izobare, se obține aplicînd operatorul Δ^r relației (4.34):

$$(\partial \Delta^r S/\partial T)_P = \Delta^r C_P/T. \tag{4.77}$$

Prin integrare se obține:

$$\Delta^r S_T = \Delta^r S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta^r C_P}{T} \mathrm{d}T. \tag{4.78}$$

Dacă între temperaturile T_0 și T unele substanțe suferă transformări de fază, se consideră și entropiile de transformare, iar integrarea se face pe porțiuni.

Pentru a calcula $\Delta^r S_T$ este necesar să se cunoască entropia de reacție la o temperatură de referință T_0, $\Delta^r S_{T_0}$. Această problemă se poate rezolva pe mai multe căi. De exemplu, se poate determina entropia de reacție $\Delta^r S_{T_0}$ prin măsurători de *t.e.m.* a elementelor galvanice (§ 5.6.1).

De obicei însă se calculează $\Delta^r S^0_{298}$, din tabele de date termochimice, iar apoi — dacă se cunosc ecuațiile de tip $C_P = a + bT + cT^2 + \ldots$ cu ajutorul relației (4.78) se poate calcula entropia de reacție, $\Delta^r S_T$, la orice temperatură.

Metoda de calcul a entropiei absolute S^0_{298} va fi prezentată în (§ 4.4.) iar entropia standard de reacție la 298,16 K, $\Delta^r S^0_{298}$ se calculează pe baza relației (4.76).

4.4. POSTULATUL LUI PLANCK. VALOAREA ABSOLUTĂ A ENTROPIEI

Din ecuația (4.59) rezultă că entropia S_T, la o temperatură oarecare, se poate calcula dacă se cunoaște valoarea constantei de integrare S_{T_0} — entropia la temperatura T_0. Calculul valorii absolute a entropiei se face pe baza *postulatului lui* Planck (1912) conform căruia: *la temperatura de zero absolut entropia oricărei substanțe solide cristaline pure și stabile la această temperatură este zero*, adică:

$$S_{0K} = 0. \tag{4.79}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relația (4.59) devine:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} \, dT, \tag{4.80}$$

sau

$$S_T = \int_0^T C_P \, d \ln T. \tag{4.81}$$

Pe baza relației (4.80) se poate calcula valoarea absolută a entropiei oricărei substanțe. (Pentru stări polimorfe nestabile la 0K, soluții solide, solide amorfe și starea sticloasă, entropia la 0K este diferită de zero.)

Postulatul lui P l a n c k este denumit uneori *principiul al treilea al termodinamicii*. (Justificarea statistică a *postulatului* lui P l a n c k este tratată în § 14.5.) Istoric, enunțarea *postulatului* lui P l a n c k este legată de enunțarea *teoremei calorice a lui Nernst*.

Dacă în intervalul de temperatură considerat au loc transformări de stare sau alotropice se adună algebric și entropiile respective de transformare. De obicei se calculează entropia în condiții standard, S°_{298}, la $T = 298{,}16$ K și $P = 1$ atm. Pentru un gaz:

$$S^\circ_{298} = \int_0^{T_t} C_{P(s)} \, d \ln T + \frac{\Delta^t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} C_{P(l)} \, d \ln T + \frac{\Delta^f H}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C_{P(g)} \, d \ln T, \tag{4.82}$$

indicii s, l, g, t, f, indică stările de agregare și transformările de stare. Calculul necesită cunoașterea C_P (T) și a $\Delta^{tr}H$ de transformare. C_P este determinat calorimetric la $T > 10$ K, iar pentru $0 \div 10$ K — pe cale cuanto-statistică (*relația* D e b y e) ca în (§ 19.2). Integrarea poate fi efectuată grafic (fig. 4.3), AB reprezintă porțiunea D e b y e.

În tabelul 4.1 este prezentat calculul mărimii S°_{298} (N_2); transformarea alotropică la 35,61 K.

T a b e l u l 4. 1.

Calculul valorii absolute a entropiei standard pentru N_2

S, cal/mol K	*Metoda*
$S_{10} = 0{,}458$	D e b y e
$S_{35{,}61} - S_{10} = 6{,}034$	Integrare grafică
$\Delta^{tr}S = 1{,}536$	$\Delta^{tr}H/T_{tr} = 54{,}71/35{,}61$
$S_{63{,}14} - S_{35{,}61} = 5{,}589$	Integrare grafică
$\Delta^t S = 2{,}729$	$\Delta^t H/T_t = 172{,}3/63{,}14$
$S_{77{,}32} - S_{63{,}14} = 2{,}728$	Integrare grafică
$\Delta^f S = 17{,}239$	$\Delta^f H/T_f = 1332{,}9/77{,}32$
$S_{298} - S_{71{,}82} = 9{,}454$	Integrare grafică

Total $S^\circ_{293} = 45{,}767$ cal/mol.grad

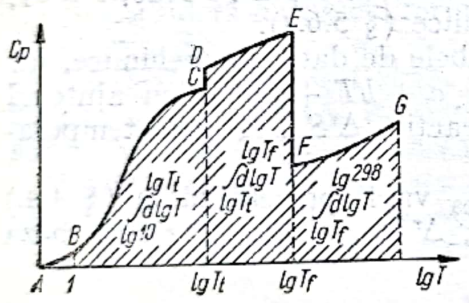


Fig. 4.3. Calculul entropei standard.

Obținerea valorii absolute a entropiei pe baza *postulatului lui* P l a n c k permite calculul constantelor de echilibru exclusiv din date termochimice. Valorile absolute ale entropiilor standard S°_{298} se găsesc în tabelele de date termochimice. Pînă în 1976 se cunoșteau entropiile standard la circa 5 000 substanțe, determinate fie calorimetric, fie termodinamic-statistic.

Pentru substanțele care nu sînt încă cuprinse în tabelele termodinamice se utilizează formule semiempirice de evaluare.

Astfel de calcule pot fi găsite în [28].

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

ENERGIA LIBERĂ ȘI ENTALPIA LIBERĂ

Entropia ne poate furniza informații directe cu privire la evoluția sistemelor izolate (U și V sau H și P — constante). Dar majoritatea proceselor fizico-chimice — printre care și reacțiile chimice — au loc în sisteme deschise (neizolate).

Și sistemele neizolate pot fi tratate cu ajutorul entropiei prin intermediul *entropiei create* (§ 4.2.1).

În termodinamica clasică a proceselor reversibile sistemele deschise sînt tratate mai ales prin metoda *potențialelor termodinamice, funcții termodinamice extensive*, care variază continuu și univoc în cursul proceselor termodinamice, iar la echilibru ajung la valoare minimă.

Datorită acestor însușiri, potențialele termodinamice pot fi utilizate ca criterii de evoluție a sistemelor termodinamice. De exemplu, energia liberă, F, este utilizată în acest scop pentru procesele izocor-izoterme, iar entalpia liberă, G, pentru procesele izobar-izoterme.

Și alte funcții termodinamice, ca energia internă U (la S și V constante) și entalpia H (la S și P constante), pot juca rolul de potențiale termodinamice; dar cel mai frecvent sînt utilizate F și G.

Energia liberă, F, și *entalpia liberă*, G, sînt *funcții de stare extensive*, ca și U, H și S și au toate proprietățile matematice ale funcțiilor de stare.

5.1. ENERGIA LIBERĂ

Energia liberă sau *potențialul termodinamic izoterm-izocor* (denumit și *energie liberă* H e l m o l t z) este definită de relația:

$$F = U - TS. \tag{5.1}$$

Dacă în relația (4.16) lucrul $P\mathrm{d}V$ este înlocuit prin δL se poate scrie:

$$\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S \leqslant -\delta L. \tag{5.1, a}$$

La procesele izoterme:

$$\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}(U - TS)_T.$$

Dar, $(U - TS)$ este tocmai energia liberă, F, definită de relația (5.1). Deci, în cazul unui proces izoterm se va obține:

$$\mathrm{d}F_T \leqslant -\delta L \tag{5.2}$$

sau respectiv, pentru un proces finit:

$$\Delta F_T \leqslant -L. \tag{5.2, a}$$

Conform relației (2.5):

$$\delta L = \delta L' + P\,\mathrm{d}V,$$

unde $\delta L'$ este *lucrul mecanic util* și $P\,\mathrm{d}V$ — *lucrul mecanic de volum.*

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unui proces izocor ($P\,dV = 0$) pentru care și $\delta L' = 0$:

$$dF_{T,V} \leqslant 0 \tag{5.3}$$

și respectiv:

$$\Delta F_{T,V} \leqslant 0. \tag{5.3, a}$$

Deci, *la temperatură și volum constante au loc în mod spontan numai acele procese în cursul cărora energia liberă scade. La echilibru funcția F are valoare minimă.*

Pentru procese reversibile:

$$dF_T = -\delta L_{max} \quad (5.4) \quad \text{și} \quad \Delta F_T = -L_{max}. \tag{5.4, a}$$

Ecuația (5.4, *a*) se poate scrie sub forma: $F_1 - F_2 = L_{max}$.

Așadar, *descreșterea energiei libere este egală cu lucrul total maxim săvîrșit într-un proces izoterm.*

Descreșterea energiei libere, ΔF, este aceeași indiferent dacă procesul decurge reversibil sau ireversibil, deoarece F este o funcție de stare. Dar lucrul mecanic L depinde de drum și este mai mic decît L_{max} dacă procesul este ireversibil.

Scriind relația (5.1) sub forma: $U = F + TS$
rezultă că energia internă, U, a sistemului se compune din energia liberă, F, care poate fi transformată în lucru mecanic și din *energia legată*, TS, care *nu poate fi transformată în lucru mecanic*, dar pe care sistemul o poate schimba cu mediul sub formă de căldură.

Pentru un proces termodinamic ecuația (5.1) devine:

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U_{T,V} - T\Delta S_{T,V}, \tag{5.5}$$

unde $\Delta F_{T,V}$, $\Delta U_{T,V}$ și $\Delta S_{T,V}$ reprezintă variațiile energiei libere, energiei interne și entropiei sistemului.

Funcția F poate fi deci utilizată atît ca un criteriu al spontaneității proceselor izoterm-izocore cît și ca o măsură a energiei interne pe care sistemul o poate transforma în lucru mecanic.

5.2. ENTALPIA LIBERĂ

Pentru procesele izobare — cele mai frecvente în practică — s-a introdus un alt potențial termodinamic: *entalpia liberă*, G, *potențialul termodinamic izoterm-izobar* sau *potențialul* Gibbs.

Entalpia liberă este definită de relația:

$$G = H - TS. \tag{5.6}$$

Dacă în relația (5.1, *a*) înlocuim pe dU [din relația (2.11) diferențiată] și ținem seama de relația (2.5) rezultă:

$$dH - T\,dS \leqslant -\delta L' + V\,dP. \tag{5.7}$$

Pentru procesele izoterme:

$$dH - T\,dS = d(H - TS)_T. \tag{5.8}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $(H - TS)$ este entalpia liberă, G, definită de relația (5.6), rezultă:

$$dG_T \leqslant -\delta L' + V\,dP. \tag{5.9}$$

La procesele izobare $dP = 0$. Dacă și $\delta L' = 0$ se obține:

$$dG_{T,P} \leqslant 0 \qquad (5.10) \qquad \text{și} \quad \Delta G_{T,P} \leqslant 0. \quad (5.10,\ a)$$

Deci, la *temperatură și presiune constante, decurg în mod spontan numai acele procese în cursul cărora entalpia liberă scade. La echilibru funcția G are valoare minimă.*

Pentru un proces izoterm-izobar ecuația (5.9) devine:

$$dG_{T,P} = -\delta L'_{max}. \tag{5.11}$$

respectiv:

$$\Delta G_{T,P} = -L'_{max}. \tag{5.11, a}$$

adică, *descreșterea entalpiei libere este egală cu lucrul util maxim săvîrșit într-un proces izoterm-izobar.*

Dacă procesul este numai izoterm se obține:

$$\Delta G_T = -L'_{max} + \int_{P_1}^{P_2} V\,dP = -L_{max}. \tag{5.12}$$

Funcția G este deci un criteriu al spontaneității proceselor și o măsură a lucrului mecanic util disponibil pe care îl are un sistem termodinamic.

Pentru *procese termodinamice* ecuația (5.6) devine:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P}, \tag{5.13}$$

$\Delta G_{T,P}$, $\Delta H_{T,P}$ și $\Delta S_{T,P}$ reprezentînd respectiv variațiile entalpiei libere, entalpiei și entropiei sistemului.

În cazul în care procesul termodinamic este o reacție chimică operatorul Δ este înlocuit cu Δ^r:

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P}. \tag{5.13, a}$$

5.3. VARIAȚIA POTENȚIALELOR TERMODINAMICE CU PARAMETRII DE STARE. ECUAȚIILE GIBBS-HELMHOLTZ

Diferențiind ecuația (5.1) se obține:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT. \tag{5.14}$$

Înlocuind $dU = T\,dS - P\,dV$ (4.16) ecuația devine:

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{5.15}$$

Din expresia potențialului izobar (5.6) prin diferențiere rezultă:

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT, \tag{5.16}$$

dar $dH = T\,dS + V\,dP$ (4.17) deci:

$$dG = -S\,dT + V\,dP. \tag{5.17}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $F = f(T, V)$ și $G = f(P, T)$ diferențialele acestor funcții sînt:

$$dF = (\partial F/\partial T)_V dT + (\partial F/\partial V)_T \, dV \tag{5.18}$$

și:

$$dG = (\partial G/\partial T)_P \, dT + (\partial G/\partial P)_T \, dP. \tag{5.19}$$

Comparînd între ele ecuațiile (5.15) și (5.17) cu (5.18) și (5.19) se găsesc următoarele *relații între variația potențialelor termodinamice* și parametrii S, V și P:

$$(\partial F/\partial T)_V = -S; \tag{5.20}$$

$$(\partial F/\partial V)_T = -P; \tag{5.21}$$

$$(\partial G/\partial T)_P = -S; \tag{5.22}$$

și

$$(\partial G/\partial P)_T = V. \tag{5.23}$$

Pentru procese termodinamice variația de entropie va fi:

$$\Delta S_V = -(\partial \Delta F/\partial T)_V \tag{5.24}$$

și

$$\Delta S_P = -(\partial \Delta G/\partial T)_P. \tag{5.25}$$

Înlocuind în relațiile (5.1) și (5.6) entropia din (5.20) și (5.22) rezultă:

$$F = U + T(\partial F/\partial T)_V; \tag{5.26}$$

respectiv:

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_P. \tag{5.27}$$

Pentru procese termodinamice se obțin relațiile:

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U_{T,V} + T(\partial \Delta F_{T,V}/\partial T)_V \tag{5.26, a}$$

și

$$\Delta G_{TP} = \Delta H_{TP} + T(\partial \Delta G_{TP}/T)_P. \tag{5.27, a}$$

Relațiile (5.26); (5.27); (5.26, *a*) și (5.27, *a*) se numesc *ecuațiile* Gibbs-Helmholtz.

5.4. VARIAȚIA ENTALPIEI LIBERE DE REACȚIE CU TEMPERATURA. TEOREMA CALORICĂ A LUI NERNST

În cazul reacțiilor chimice, aplicînd operatorul Δ^r ecuațiilor (5.26) și (5.27) rezultă:

$$\Delta^r F_{T,V} = \Delta^r U_{T,V} + T(\partial \Delta^r F_{T,V}/\partial T)_V \tag{5.28}$$

și

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} + T(\partial \Delta^r G_{T,P}/\partial T)_P. \tag{5.29}$$

Ne vom referi în continuare numai la entalpia liberă de reacție, raționamente analoage fiind valabile și pentru energia liberă de reacție.

Prin integrarea ecuației (5.29) se calculează *variația cu temperatura a entalpiei libere de reacție*, la presiune constantă.

Împărțind relația (5.29) cu T^2 și ordonînd termenii se obține*:

$$(1/T)(\partial \Delta^r G/\partial T)_P - \Delta^r G/T^2 = -\Delta^r H/T^2.$$

Membrul stîng al acestei ecuații este de fapt egal cu derivata $d(\Delta^r G/T)/dT$:

$$d(\Delta^r G/T) = -(\Delta^r H/T^2)dT. \tag{5.30}$$

* Pentru simplificarea notației, în unele relații nu apar toți indicii la mărimile de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatul integrării nedefinite a acestei relații este:

$$\Delta^r G_T = -T\int \frac{\Delta^r H}{T^2}\,dT + IT, \qquad (5.31)$$

unde: I este constanta de integrare, iar $\Delta^r H$ — variația entalpiei de reacție cu temperatura este dată de *ecuația lui* Kirchoff (3.52).

Înlocuind ecuația (3.52) în relația (5.31) rezultă:

$$\Delta^r G_T = -T\int \frac{\Delta^r H_0 + \int_0^T \Delta^r C_p\,dT}{T^2}\,dT + IT. \qquad (5.32)$$

Considerînd și dependența empirică a capacităților calorice de temperatură se poate înlocui în ecuația (5.31) forma integrală a ecuației lui Kirchhoff (3.56):

$$\Delta^r G_T = -T\int \frac{\Delta^r H_0 + \Delta aT + (\Delta b/2)T^2 + (\Delta c/3)T^3}{T^2}\,dT + IT. \qquad (5.33)$$

Rezolvînd integrala:

$$\Delta^r G_T = \Delta^r H_0 - T\cdot\Delta a\ \ln\ T - (\Delta b/2)T^2 - (\Delta c/6)T^3 + IT. \qquad (5.34)$$

Relația (5.31) permite calculul lui $\Delta^r G$ la orice temperatură, cu aproximația constantei de integrare care poate fi determinată dacă se cunoaște o valoare a lui $\Delta^r G_T$. Dacă nu se cunoaște nici o valoare a lui $\Delta^r G_T$ constanta I nu poate fi determinată pe baza principiilor întîi și al doilea al termodinamicii. Principiul al treilea al termodinamicii dă posibilitatea evaluării constantei I, rezolvîndu-se astfel problema calculării entalpiei libere de reacție din date termochimice.

Din relația (5.29) rezultă că la $T = 0$, $\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P}$

Nernst a constatat că la transformările substanțelor cristaline pure această egalitate se respectă și la temperaturi ceva mai ridicate.

Reprezentarea grafică a variației mărimilor $\Delta^r G_{T,P}$ și $\Delta^r H_{T,P}$ cu temperatura, arată că între cele două curbe este un contact de ordin superior, tangenta comună la curbe fiind paralelă cu axa temperaturilor. Deci, la temperaturi apropiate de zero absolut $\Delta^r G_{T,P}$ și $\Delta^r H_{T,P}$ nu mai variază cu temperatura, fapt exprimat matematic prin relațiile:

$$\lim_{T\to 0}(\partial\Delta^r G/\partial T)_P = 0 \qquad (5.35) \qquad \text{și} \qquad \lim_{T\to 0}(\partial\Delta^r H/\partial T)_P = 0. \qquad (5.36)$$

Teorema calorică a lui Nernst se poate formula astfel: *în vecinătatea temperaturii de zero absolut,* $\Delta^r H_{T,P}$ *și* $\Delta^r G_{T,P}$ *sînt egale, iar derivatele lor parțiale în funcție de temperatură sînt nule.*

Pe baza teoremei calorice a lui Nernst și ținînd seama de relațiile (5.25) și (2.17) rezultă:

$$\lim_{T\to 0}\Delta^r S_{T,P} = 0 \qquad (5.37) \qquad \text{și} \qquad \lim_{T\to 0}\Delta^r C_p = 0. \qquad (5.38)$$

La zero absolut entropia de reacție $(\Delta^r S_{T,P})$ *este nulă.*

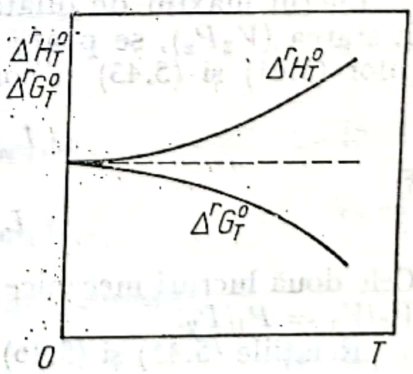


Fig. 5.1. Variația $\Delta^r G°$ și $\Delta^r H°$ în funcție de T.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de anularea entropiei de reacţie la zero absolut, ecuaţia (4.78) devine:

$$\Delta^r S_{T,P} = \int_0^T \frac{\Delta^r C_P}{T}\, dT. \tag{5.39}$$

Din relaţia (5.39) se poate calcula $\Delta^r S_T$ pentru orice temperatură dacă sînt cunoscute capacităţile calorice C_P ale substanţelor care iau parte la reacţie, de la zero absolut la T.

Deci, pe baza teoremei calorice a lui Nernst, $\Delta^r G_{T,P}$ poate fi calculată numai din date termochimice pe baza relaţiilor (5.13, *a*), (5.29) sau (5.31).

Teorema calorică a lui Nernst *se aplică numai la reacţiile în care toţi participanţii la reacţie sînt substanţe solide cristaline. Metoda constantelor chimice* propusă de Nernst pentru trecerea de la solide la gaze este dificilă şi nu se mai utilizează — fiind înlocuită cu *metoda entropiilor absolute*, care se bazează pe postulatul lui Planck.

5.5. POTENŢIALELE TERMODINAMICE *F* ŞI *G* ALE GAZELOR IDEALE

Pentru procese izoterme $dT = 0$ aşa încît din relaţiile (5.18) şi (5.21) rezultă:

$$dF_T = (\partial F/\partial V)_T\, dV = -P\, dV. \tag{5.40}$$

În cazul gazului ideal $P = RT/V$, deci:

$$dF_T = -RT\, dV/V. \tag{5.41}$$

Integrînd:

$$F_T = F_T^\circ - RT \ln V_T. \tag{5.42}$$

Din relaţiile (5.19) şi (5.23), aplicate proceselor izoterme ale gazelor ideale, rezultă ecuaţia:

$$dG_T = (\partial G/\partial P)_T\, dP = V\, dP = RT \cdot dP/P, \tag{5.43}$$

care prin integrare dă:

$$G_T = G_T^\circ + RT \ln P_T. \tag{5.44}$$

Relaţiile (5.42) şi (5.44) redau *potenţialele termodinamice molare*, F şi G, *ale gazului ideal*. În aceste relaţii F_T° şi G_T° sînt constante de integrare, dependente de temperatură.

Lucrul maxim de dilatare izotermă a gazului ideal de la starea (V_1P_1) la starea (V_2P_2), se poate calcula prin integrarea între aceste limite a ecuaţiilor (5.41) şi (5.43) şi corelarea rezultatului cu ecuaţiile (5.4, *a*) şi (5.12):

$$L_{max} = -\Delta F_T = RT \ln (V_2/V_1) \tag{5.45}$$

şi

$$L_{max} = -\Delta G_T = RT \ln (P_1/P_2). \tag{5.46}$$

Cele două lucruri mecanice sînt egale între ele, deoarece în cazul gazului ideal $V_2/V_1 = P_1/P_2$.

Relaţiile (5.45) şi (5.46) concordă cu cele găsite anterior printr-o demonstraţie directă [ec. (2.23) şi (2.23, *a*)], ceea ce ilustrează sensul fizic dat lui F şi G.

Scanned with OKEN Scanner

Relațiile funcțiilor termodinamice, prezentate în cadrul principiilor I și II ale termodinamicii, au fost stabilite pentru sisteme închise.

Pentru sisteme formate din mai multe substanțe și în care au loc schimbări de compoziție, datorită schimbului de substanță cu mediul exterior (sisteme deschise), relațiile trebuie completate cu termeni care conțin variația numărului de moli din fiecare component, dn_1, $dn_2 \ldots dn_i \ldots$

De exemplu: energia internă U, a unei faze deschise, la echilibru, se poate defini nu numai în funcție de volum și entropie (4.16), dar și în funcție de numărul de moli n_1, n_2, $n_i \ldots$ din fiecare component al fazei:

$$U = f\,(V,\ S,\ n_1,\ n_2 \ldots n_i \ldots).$$

Diferențiala totală a energiei interne va fi:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + (\partial U/\partial n_1)_{S,\,V,\,n_2 \ldots n_i}\ \mathrm{d}n_1 + \\ + (\partial U/\partial n_2)_{S,\,V,\,n_1,\,n_3 \ldots n_i}\ \mathrm{d}n_2 + \ldots \\ \ldots + (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j(j \neq i)}\ \mathrm{d}n_i + \ldots \end{aligned} \tag{5.47}$$

Derivatele parțiale

$$(\partial U/\partial n_1)_{S,\,V,\,n_2\,n_3 \ldots n_i \ldots} \quad (\partial U/\partial n_2)_{S,\,V,\,n_1,\,n_3 \ldots n_i}$$

$\ldots (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j\,(j \neq i)} \ldots$ au fost denumite de Gibbs *potențiale chimice* ale componenților 1, 2, .. i .. și reprezentate prin simbolurile μ_1, $\mu_2 \ldots \mu_i \ldots$

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j\,(j \neq i)} \tag{5.48}$$

Deci, potențialul chimic este derivata energiei interne cu numărul de moli la S, V și compoziție constante.

Ecuația (5.47) devine:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + \mu_1\mathrm{d}n_1 + \mu_2\mathrm{d}n_2 + \ldots + \mu_i\mathrm{d}n_i + \ldots = \\ = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + \sum_i \mu_i\mathrm{d}n_i. \end{aligned} \tag{5.49}$$

Analog și ecuațiile corespunzătoare funcțiilor H (4.17), F (5.15) și G (5.17), scrise pentru faze deschise, devin:

$$\mathrm{d}H = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S + \sum_i \mu_i\mathrm{d}n_i, \tag{5.50}$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\mathrm{d}n_i, \tag{5.51}$$

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i\mathrm{d}n_i. \tag{5.52}$$

În aceste relații potențialele chimice sînt redate de expresiile:

$$\mu_i = (\partial H/\partial n_i)_{P,\,S,\,n_j\,(j \neq i)}, \tag{5.50, a}$$

$$\mu_i = (\partial F/\partial n_i)_{T,\,V,\,n_j(j \neq i)}, \tag{5.51, a}$$

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,\,P,\,n_j(j \neq i)}, \tag{5.52, a}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă scriem relațiile (5.4) și (5.9) pentru procese izoterme reversibile:

$$dF_T = -\delta L_{max} = -(\delta L'_{max} + P\,dV),$$

$$dG_T = -\delta L'_{max} + V\,dP,$$

rezultă:

$$(dF)_{T,V} = (dG)_{T,P} = -\delta L'_{max}. \tag{5.53}$$

Se poate demonstra la fel că:

$$(dU)_{V,S} = (dH)_{P,S} = -\delta L'_{max}. \tag{5.53, a}$$

(L'_{max} este lucrul mecanic util maxim).

Din egalitățile (5.53) și (5.53, *a*) rezultă că cele patru potențiale chimice din *relațiile lui* Gibbs (5.48), (5.50, *a*), (5.51, *a*) și (5.52, *a*) sînt egale între ele.

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{V,S,n_j} = (\partial H/\partial n_i)_{P,S,n_j} = (\partial F/\partial n_i)_{T,V,n_j} = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j(j\neq i)}}. \tag{5.54}$$

În cele ce urmează vom utiliza potențialul chimic definit ca *entalpie liberă parțial molară* (5.52, *a*).

Ca orice mărime parțial molară, $\mu_i(T, P, x_i)$ depinde de compoziția sistemului, dar nu depinde de cantitatea totală de soluție.

Potențialul chimic are proprietățile mărimilor parțial molare, astfel între entalpia liberă totală a sistemului și potențialele chimice ale componenților există relația (1.13).

$$G = \sum_i n_i \mu_i(T, P, x_i). \tag{5.55}$$

De asemenea, se aplică *ecuația* Gibbs-Duhem (1.16, *a*) respectiv (1.16, *b*):

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0, \tag{5.56}$$

sau

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0. \tag{5.57}$$

Din relația de definiție $\mu_i(T, P) = \bar{G}_i(T, P)$ urmează că relațiile stabilite pentru entalpia liberă (§ 5.2, § 5.3, § 5.4 etc.) sînt valabile și pentru potențialul chimic, cu condiția înlocuirii mărimilor integrale cu mărimi parțial molare.

5.6.1. CONDIȚIA GENERALĂ DE ECHILIBRU ÎNTR-UN SISTEM ETEROGEN

Pentru un sistem închis format din *f* faze și *c* componenți se aplică *ecuațiile* Gibbs (5.49) ÷ (5.52) cu ultimul termen conținînd o sumă dublă.

Aceasta apare deoarece funcțiile termodinamice sînt mărimi integrale, valorile lor pentru întregul sistem fiind egale cu sumele cu care participă diferitele faze.

De exemplu, variația entalpiei libere (5.52) este:

$$dG = -\sum_f S\,dT + \sum_f V\,dP + \sum_f \sum_i \mu_i\,dn_i. \tag{5.58}$$

Scanned with OKEN Scanner

Toate transformările la P și T constante nu pot consta decît în trecerea componentului i dintr-o fază în alta, sistemul considerîndu-se închis.

Să considerăm la P și T constante prezența a două faze I și II și cazul trecerii unei cantități dn_i de moli din faza I în faza II.

Dacă μ_i^I și μ_i^{II} sînt potențialele chimice ale componentului în faza I, respectiv în faza II, entalpia liberă a fazei II crește cu $\mu_i^{II}\, dn_i$ (conform relației (1.12) și aceea a fazei I variază cu $-\mu_i^I\, dn_i$, sistemul fiind închis. Deci variația de entalpie liberă a întregului sistem va fi:

$$dG_{T,P} = (\mu_i^{II} - \mu_i^I)\, dn_i. \tag{5.59}$$

Pentru un proces spontan $\Delta G_{T,P} < 0$ [vezi ec. (5.10)]:

$$dG_{T,P} = (\mu_i^{II} - \mu_i^I)\, dn_i < 0, \tag{5.59, a}$$

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I < 0, \tag{5.59, b}$$

$$\mu_i^{II} < \mu_i^I. \tag{5.59, c}$$

Rezultă că componentul i trece în mod spontan din faza în care potențialul lui chimic este mai mare (faza I) în faza în care potențialul lui chimic este mai scăzut (faza II), pînă cînd potențialele chimice în cele două faze se egalează (G minim):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \tag{5.60}$$

Relația (5.60) reprezintă *condiția generală de echilibru* într-un sistem multicomponent polifazic. Un sistem este în echilibru dacă *potențialul chimic al fiecărui component este identic în toate fazele (în orice punct al sistemului)*. Această condiție se aplică atît la soluții (partea a II-a) cît și la echilibrul transformărilor de fază (partea a III-a) și la echilibrul chimic (partea a IV-a).

5.7. ENTALPIA LIBERĂ DE REACȚIE. AFINITATEA CHIMICĂ

Aplicînd operatorul stoechiometric Δ^r la o reacție chimică generalizată [ec. (3.34)] se obține:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_{prod} \nu_i' G_{A_i'} - \sum_{react} \nu_i G_{A_i}, \tag{5.61}$$

unde: G_{A_i} sînt entalpiile libere molare ale reactanților și $G_{A_i'}$ — ale produșilor de reacție, considerați ca substanțe pure la P și T date.

Deoarece substanțele A_i pot fi componentele unei soluții și la fel substanțele A_i', ecuația (5.61) se poate scrie sub următoarea formă mai generală:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_{i'} \nu_i' \mu_{A_i'} - \sum_i \nu_i \mu_{A_i}, \tag{5.62}$$

unde: μ_{A_i} sînt potențialele chimice și $\Delta^r G_{T,P}$ este entalpia liberă de reacție.

$\Delta^r G_{T,P}$ de reacție poate fi calculată din relația (5.13), adaptată pentru reacția chimică:

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P}. \tag{5.63}$$

Scanned with OKEN Scanner

$\Delta^r G^\circ_{298}$ este entalpia liberă de reacție standard care se referă la $T = 298{,}16$ K și presiunea parțială de 1 atm, pentru toate substanțele care iau parte la reacție, iar $\Delta^r G^\circ_T$ — entalpia de reacție standard (la temperatura T și $P = 1$ atm.).

Pentru reacțiile de formare $\Delta^f G^\circ_{298}$ se poate calcula direct din tabelele de date termochimice. Astfel, pentru reacția de formare a apei:

$$H_2\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) = H_2O\,(l),$$

utilizînd datele termochimice din tabele:

$\Delta^f H^\circ_{298} = -68{,}32$ kcal/mol $\quad S^\circ_{298}\,(H_2O) = 16{,}75$, $\quad S^\circ_{298}\,(H_2) = 31{,}21$ și $S^\circ_{298}\,(O_2) = 49{,}00$ cal/grad · mol.,

se obține pentru entropia de formare:

$$\Delta^f S^\circ_{298} = 16{,}75 - 31{,}21 - (1/2)\ 49{,}00 = -38{,}96 \text{ cal/grad.mol},$$

iar pentru entalpia liberă de formare:

$$\Delta^f G^\circ_{298} = -68\,320 - 298{,}16(-38{,}96) = -56\,700 \text{ cal/mol} = -56{,}70 \text{ kcal/mol}.$$

Entalpiile libere de reacție standard la $T = 298{,}16$ K, $\Delta^r G^\circ_{298}$, pot fi calculate din cele de formare, pe baza *legii lui* Hess (3.43):

$$\Delta^r G^\circ_{298} = \sum_i \nu'_i\, \Delta^f G^\circ_{298,\,A'} - \sum_i \nu_i\, \Delta^f G^\circ_{298,\,Ai}. \tag{5.64}$$

Evaluînd pe $\Delta^r H^\circ_T$ cu *ecuația lui* Kirchoff (3.56) și pe $\Delta^r S^\circ_T$ cu ecuația (4.78) se poate calcula $\Delta^r G^\circ_T$ la orice temperatură.

Alte metode de calcul al variației lui $\Delta^r G^\circ_T$ cu temperatura se bazează pe ecuațiile (5.31) ÷ (5.34).

(Despre efectul presiunii asupra reacțiilor chimice se va discuta la „echilibrul chimic" (partea a IV-a).)

O altă cale avantajoasă de calcul a entalpiei libere de reacție, $\Delta^r G^\circ_T$, este bazată pe metoda funcțiilor de entalpie liberă, $(G^\circ_T - H^\circ_0)/T$, și de entalpie $(H^\circ_T - H^\circ_0)/T$. Diferențele $H^\circ_T - H^\circ_0$ sînt de obicei măsurate direct calorimetric și pot fi exprimate fie prin intermediul capacităților calorice, C_p, fie direct prin ecuații empirice de tip:

$$H^\circ_T - H^\circ_{T_0} = A(T - T_0) + B(T^2 - T_0^2) + C(T^3 - T_0^3). \tag{5.65}$$

Constantele A, B și C se determină din valorile experimentale $H^\circ_T - H^\circ_{T_0}$, iar diferențele $H^\circ_T - H^\circ_0$ din ecuația:

$$H^\circ_T - H^\circ_0 = AT + BT^2 + CT^3, \tag{5.66}$$

unde H°_0 are semnificația unei constante de integrare. Pe această bază se pot alcătui tabele de valori $(H^\circ_T - H^\circ_0)/T$ și $(G^\circ_T - H^\circ_0)/T$ pentru domenii cît mai largi de temperatură.

Funcțiile de entalpie liberă se calculează din relația:

$$(H^\circ_T - H^\circ_0)/T - S^\circ_T = (G^\circ_T T - H^\circ_0)/T \tag{5.67}$$

Entalpia liberă de reacție se calculează din relația:

$$\Delta^r G^\circ_T = \Delta^r H^\circ_0 + TB, \tag{5.68}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde B este exprimat prin relația:

$$(\Delta^r G_T^\circ - \Delta^r H_0^\circ)/T = \sum_i \nu_i'[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T]_{A_i} - \sum_i \nu_i[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T]_{A_i} = B. \quad (5.69)$$

$\Delta^r H_0^\circ$ este căldura de reacție standard la 0 K, a cărei semnificație fizică a fost discutată la *legea lui* Kirchoff.

Tabelul 5.1

Funcții de entalpie liberă și $\Delta^f H_0^\circ$

Substanța	$\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{500}$, cal/mol · grad	$\Delta^f H_0^\circ$, kcal/mol
O_2 (g)	− 45,68	0
NO (g)	− 46,76	21,48
NO_2 (g)	− 53,6	8,68

În tabelul 5.1. sînt reproduse funcțiile de entalpie liberă la 500 K și entalpiile de formare standard, la 0 K, ale substanțelor pentru reacția:

$$NO\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) = NO_2\,(g)$$

Suma stoechiometrică B va fi:

$$-53{,}6 + 46{,}76 + (1/2)\ 45{,}68 = 16 \text{ cal/grad.}$$

$\Delta^r H_0^\circ$ este 8,68 − 21,48 = − 12,8 kcal, iar entalpia liberă de reacție este:

$$\Delta^r G_0^\circ = -12\,800 + 500 \cdot 16 = -4\,800 \text{ cal.}$$

5.7.1. LUCRUL MAXIM DE REACȚIE. CALCULUL MĂRIMILOR DE REACȚIE ($\Delta^r G_{T,P}$; $\Delta^r S_{T,P}$; $\Delta^r H_{T,P}$) DIN TENSIUNEA ELECTROMOTOARE A ELEMENTELOR GALVANICE

Conform ecuației (5.11, *a*) entalpia liberă de reacție, $\Delta^r G$, este o măsură a lucrului mecanic maxim care poate fi obținut în cursul unei reacții chimice.

$$L_{max,\,chim} = -\Delta^r G_{T,P}. \quad (5.70)$$

Entalpia liberă de reacție, $\Delta^r G_{T,P}$, poate fi determinată experimental direct din tensiunea electromotoare a elementelor galvanice.

Elementele galvanice sînt aparate care realizează transformarea energiei chimice în energie electrică. La transformarea a n echivalenți de substanță se obține energia electrică nFE, unde: F este *constanta lui* Faraday, $F = 96\,487$ coulombi/echiv. gram, iar E este tensiunea electromotoare (t.e.m.) reversibilă a elementului galvanic. Energia electrică nFE poate fi transformată în lucru mecanic util care este *maxim* în condițiile de reversibilitate. Se obține din (5.70):

$$\Delta^r G_{T,P} = -0{,}239\, nFE. \quad (5.71)$$

Coeficientul 0,239 provine de la transformarea din Joule în calorii, iar semnul (−) exprimă condiția ca reacția să decurgă în mod spontan de la stînga la dreapta, respectiv $\Delta^r G_{T,P} < 0$ și $E > 0$.

Scanned with OKEN Scanner

În condiții de reversibilitate viteza reacției electrochimice trebuie să fie practic nulă, respectiv elementul galvanic să nu furnizeze curent. E reversibil, se măsoară fie prin metoda „potențiometrică" fie cu milivoltmetre electronice moderne cu rezistență foarte mare (peste 1 MΩ) care permit măsurarea foarte precisă a tensiunii electromotoare fără consum de curent. Elementele galvanice sînt simbolizate ca lanț electrochimic, de exemplu la *elementul* Daniell:

$$(-)\ \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,(aq)\,\|\,\mathrm{CuSO_4}\,(aq)\,|\,\mathrm{Cu}\ (+).$$

Electrodul negativ se scrie la stînga, simbolul „*aq*" indică soluții apoase de electroliți, iar ‖ arată că cele două soluții sînt separate printr-o diafragmă poroasă.

Acest element galvanic furnizează energia electrică pe baza reacției chimice „de dezlocuire":

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{CuSO_4} = \mathrm{Cu} + \mathrm{ZnSO_4}. \qquad (a)$$

La electrozi au loc reacțiile electrochimice:

$$\mathrm{Zn} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2e\ (b) \quad \text{și} \quad \mathrm{Cu^{2+}} + 2e \longrightarrow \mathrm{Cu} \quad (c)$$

iar rezultatul global al reacției este dat de (*a*).

(O tratare mai amănunțită a mecanismului de funcționare a elementelor galvanice este expusă în manualele de Electrochimie [23]).

Tensiunea electromotoare *reversibilă* a *elementului* Daniell este $E = 1{,}093$ V, la temperatura de 298 K. Se obține [vezi ec. (5.71)]:

$$\Delta^r G_{T,P} = -0{,}239 \cdot 2 \cdot 96\,487 \cdot 1{,}093 = -50\,420 \text{ cal}.$$

Reacția (*a*) poate fi condusă și în alt mod, total ireversibil, amestecînd într-un vas de reacție praf de zinc cu o soluție de sulfat de cupru; se va precipita cupru metalic și se va obține o cantitate echivalentă de soluție de sulfat de zinc. Această reacție de „cementare" este des utilizată în metalurgie, de exemplu pentru purificarea de cupru a soluțiilor de sulfat de zinc utilizate în metoda hidroelectrometalurgică de obținere a zincului electrolitic.

Dacă vasul de reacție este introdus într-un calorimetru, se poate măsura *căldura de reacție* și se obține:

$$\Delta^r H_{T,P} = -55\,200 \text{ cal/1 mol Zn}.$$

În acest caz lucrul mecanic obținut este nul și energia reacției chimice s-a transformat în întregime în căldură.

În acest exemplu

$$T\Delta^r S_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - \Delta^r G_{T,P} = -55\,200 - (-50\,420) = -4\,780 \text{ cal}.$$

Deci, la funcționarea reversibilă a *elementului* Daniell pe lîngă energia electrică de −50 420 cal se cedează mediului exterior o cantitate de căldură $T\Delta^r S_{T,P}$. Entropia de reacție va fi:

$$\Delta^r S_{T,P} = -4\,780/298 = -16{,}04 \text{ cal/grad}.$$

La alte reacții electrochimice exoterme e posibil ca $\Delta^r S_{T,P} > 0$ și $T\Delta^r S_{T,P} > 0$. În acest caz $|\Delta^r G_{T,P}| > |\Delta^r H_{T,P}|$, adică elementul galvanic furnizează

Scanned with OKEN Scanner

o cantitate de energie electrică mai mare decît căldura de reacție: cantitatea de căldură $T\Delta^r S_{T,P}$ este luată din mediul exterior și transformată în lucru electric.

Există elemente galvanice care funcționează pe baza unor reacții endoterme. Un exemplu este elementul galvanic:

$$(-)\ Hg\,|\,Hg_2Cl_2;\ KCl(aq)\ \|\ KOH(aq)Hg_2O\,|\,Hg\ (+),$$

bazat pe reacția:

$$Hg_2Cl_2 + 2KOH = 2KCl + Hg_2O + H_2O.$$

Căldura de reacție este $\Delta^r H_{T,P} = 3\,280$ cal. T.e.m. a acestui element este $E = 0{,}1483$ V. Se obține o energie electrică:

$$\Delta^r G_{T,P} = 2 \cdot 0{,}239 \cdot 96\,487 \cdot 0{,}1483 = -7\,570 \text{ cal.}$$

În timpul funcționării sale elementul va absorbi din mediul exterior o cantitate de căldură:

$$Q_{r.v} = T\Delta^r S_{T,P} = 3\,280 - (-7\,570) = 10\,850 \text{ cal.},$$

pe care o va utiliza nu numai pentru a produce lucrul electric, dar și pentru realizarea variației energiei interne necesară transformării chimice.

Căldura $T\Delta^r S_{T,P}$ poate fi măsurată și direct: dacă introducem elementul galvanic într-un calorimetru, se constată că în timpul funcționării sale el absorbe sau cedează calorimetrului o cantitate de căldură egală cu $T\Delta^r S_{T,P}$.

Relația (5.71) se poate scrie sub forma:

$$E = -\Delta^r G_{T,P}/0{,}239\ nF. \tag{5.72}$$

$\Delta^r G_{T,P}$ se poate calcula din date termochimice — așa cum s-a arătat în prima parte a acestui paragraf — și astfel se pot evalua t.e.m. a elementelor galvanice (*Metoda lui* G i b b s).

Asimilînd căldura de reacție cu lucrul mecanic, T h o m p s o n a propus următoarea relație de calcul a t.e.m.

$$E = -\Delta^r H_{T,P}/0{,}239\ nF. \tag{5.73}$$

Din tabelul 5.2 se observă că numai ecuația (5.72) dă o concordanță bună cu datele experimentale, ceea ce constituie încă o dovadă că lucrul mecanic maxim al unei reacții chimice este $\Delta^r G_{T,P}$ și nu $\Delta^r H_{T,P}$.

Măsurătorile de t.e.m. a elementelor galvanice constituie, așadar, o metodă precisă de determinare experimentală a entalpiei libere de reacție $\Delta^r G_{T,P}$

Tabelul 5.2

Forțele electromotoare pentru cîteva elemente galvanice

Elementul galvanic	*E, V*		
	După ec. (5.72)	*Experimental*	*După* T h o m p s o n *ec. (5.73)*
Zn | $ZnSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu	1,093	1,093	1,197
Zn | Hg_2Cl_2 || $ZnCl_2$ || $PbCl_2$ | Pb	0,54	0,53	0,434
Cu | $CuSO_4$ || $ZnSO_4$ || $PbSO_4$ | Pb	0,610	0,608	0,383
Pb | $PbSO_4$ || $ZnSO_4$ | Zn	0,500	0,506	0,697
Hg | Hg_2Cl_2 || KCl | AgCl | Ag	−0,060	−0,062	+0,090

Scanned with OKEN Scanner

și în același timp o ilustrare convingătoare a aplicării principiului al doilea al termodinamicii la reacțiile chimice.

Tot din măsurători de t.e.m. se pot determina: căldura de reacție $\Delta^r H_{T,P}$ și entropia de reacție $\Delta^r S_{T,P}$.

Din *ecuația lui* Gibbs-Helmholtz (5.27, *a*)

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} + T(\partial \Delta^r G_{T,P}/\partial T)_P$$

și relația (5.71), se obține:

$$E = -\Delta^r H_{T,P}/0{,}239\ nF + T(\partial E/\partial T)_P, \qquad (5.74)$$

unde: $(\partial E/\partial T)_P$ este coeficientul termic al t.e.m.

S-a observat că în cele mai multe cazuri coeficientul termic al t.e.m. variază liniar cu temperatura, respectiv $(\partial E/\partial T)_P = \Delta E/\Delta T$ și se poate determina experimental prin măsurarea lui E la cîteva temperaturi. Din relația (5.74) se poate deci calcula căldura de reacție $\Delta^r H_{T,P}$ pe cale electrochimică, fără măsurători calorimetrice.

Din relația (5.25):

$$\Delta^r S_{T,P} = -(\partial \Delta^r G_{T,P}/\partial T)_P \qquad (5.75)$$

și ecuația (5.71), se obține expresia:

$$\Delta^r S_{T,P} = 0{,}239\ nF(\partial E/\partial T)_P, \qquad (5.75, a)$$

care permite calculul entropiei de reacție din coeficientul termic al tensiunii electromotoare.

În tabelul 5.3. sînt comparate mărimile termodinamice $\Delta^r G^\circ_T$, $\Delta^r H^\circ_T$ și $\Delta^r S^\circ_T$ ale reacției de formare a clorurii de argint topite, la $t = 500°C$, după reacția:

$$Ag(s) + Cl_2(g) = AgCl(l).$$

Tabelul 5.3

Mărimile termodinamice de formare ale AgCl

	Din date termochimice		*Din măsurători de t.e.m. la* 773 K
	la 298 K	*la* 773 K	
$\Delta^f H^\circ_T$, kcal/mol	− 30,250	− 25,417	− 25,504
$\Delta^f S^\circ_T$, cal/(mol.grad)	− 13,85	− 6,23	− 6,41
$\Delta^f G^\circ_T$, kcal/mol	− 26,120	− 20,596	− 20,548
E, V		0,893	0,891
$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p'}$, V/grad.			$-0{,}278 \cdot 10^{-3}$ V/grad

Scanned with OKEN Scanner

Se observă o concordanță foarte bună între rezultatele obținute prin cele două metode ca și între t.e.m., E, măsurată și cea obținută din date termochimice.

5.7.2. AFINITATEA CHIMICĂ

Entalpia liberă a unui sistem format din mai mulți componenți este o funcție de presiune, temperatură și compoziție $G = f(T, P, n_1, n_2 \dots)$,

iar variația elementară dG este dată de ecuația (5.52).

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_{A_i}\,dn_i, \tag{5.76}$$

unde μ_{A_i} este potențialul chimic al componentului A_i. Dacă variația numărului de moli n_i este cauzată de o reacție chimică se poate aplica relația (3.38, *a*).

$$dn_i' = \nu_i'\,d\lambda \text{ respectiv } dn_i = -\nu_i\,d\lambda,$$

unde:

λ — este *avansarea reacției.*

Din ecuațiile (5.76) și (3.38) se obține:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \Delta^r G_{T,P}\,d\lambda, \tag{5.77}$$

unde: $\Delta^r G_{T,P}$ are semnificația din ecuația (5.62).

În ecuația (5.77) entalpia liberă este o funcție de trei parametri, respectiv $G = f(T, P, \lambda)$,

Dar dG fiind o diferențială totală exactă rezultă că suma $\Delta^r G_{T,I}$ este de fapt derivata parțială a entalpiei libere în funcție de avansare, adică:

$$\Delta^r G_{T,P} = (\partial G/\partial\lambda)_{T,P}. \tag{5.78}$$

G fiind un potențial termodinamic, sistemul va evolua în sensul micșorării entalpiei libere, iar la echilibru, cînd avansarea este $\lambda_{ech.}$, G va avea valoarea minimă, respectiv;

$$\Delta^r G_{T,P} = 0. \tag{5.79}$$

Mărimea A:

$$A = -\Delta^r G_{T,P} = -\Delta^r F_{T,V} = -\Delta^r U_{S,V} = -\Delta^r H_{S,P}. \tag{5.80}$$

a fost numită de De Donder *afinitate chimică.*

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE GAZULUI REAL. FUGACITATEA

Proprietățile termodinamice ale gazului ideal (L, S, F, G, C_p, C_v) au fost deduse pe baza ecuației de stare $PV = RT$. Această ecuație este fundamentată pe ipotezele simplificatoare conform cărora gazul ideal nu posedă decît energie termică (energia de interacțiune moleculară fiind nulă) și are un volum propriu molecular, neglijabil față de volumul total ocupat de el (vezi § 17.1).

Deoarece *gazele reale nu mai respectă aceste ipoteze simplificatoare, ecuațiile de stare vor trebui să conțină mărimi prin intermediul cărora să se țină seama de interacțiunile moleculare și de volumul real al moleculelor.*

Abaterea gazelor de la idealitate poate fi caracterizată prin *factorul de compresibilitate* z (egal cu 1 la gazul ideal):

$$Z = PV/RT. \qquad (6.1)$$

În figura 6.1 sînt redate cîteva izoterme ale azotului în prezentarea $Z = f(P)$. Cînd $P \to 0$, curbele converg către starea de gaz ideal ($Z \to 1$).

La temperaturi joase aceste curbe prezintă un minim în domeniul presiunilor coborîte. La presiunile la care $Z < 1$, volumul gazului real este mai mic decît cel al gazului ideal la aceeași presiune (gazul este mai compresibil). $Z > 1$ indică o compresibilitate mai redusă a gazului real față de cea a gazului ideal.

În domeniul $Z < 1$, forțele intermoleculare duc la creșterea compresibilității gazului real, iar în domeniul $Z > 1$ volumul propriu al moleculelor contribuie la micșorarea compresibilității gazului.

O dată cu ridicarea temperaturii, minimul lui Z devine mai puțin adînc și se deplasează spre valori mici ale presiunii. Temperatura la care curba $Z-P$ devine tangentă la izoterma gazului perfect, pentru un domeniu relativ larg de presiuni, se numește *temperatura* Boyle, T_B, deoarece la această temperatură gazul real se comportă ca un gaz perfect ($Z = 1$). Deasupra T_B curbele $Z-P$ nu mai au minim, $Z > 1$ la orice $P \neq 0$, iar abaterile de la idealitate descresc cînd temperatura crește.

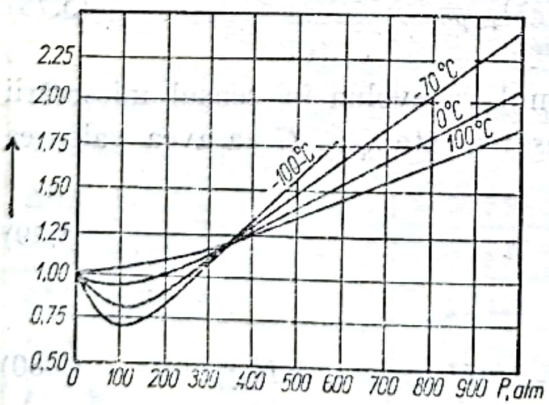


Fig. 6.1. Diagrama de compresibilitate a azotului la cîteva temperaturi.

S-a propus un număr mare de ecuații de stare pentru gazul real, ecuații care permit calcularea proprietăților acestui gaz cu o anumită aproximație.

6.1. ECUAȚIA LUI VAN DER WAALS

Ecuația:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \qquad (6.2)$$

propusă de van der Waals, include prin termenul a/V^2, numit *pre-*

Scanned with OKEN Scanner

siune internă, efectul interacțiunilor bimoleculare asupra presiunii gazului și prin termenul b, numit *covolum*, efectul volumului propriu al moleculelor asupra volumului V, ocupat de un mol de gaz. b, în teoria cinetico-moleculară a gazului real, se arată că reprezintă de patru ori volumul real al moleculelor.

Ecuația (6.2) scrisă în forma:

$$P = RT/(V - b) - a/V^2, \qquad (6.2, a)$$

permite calcularea constantelor a și b pe baza relațiilor:

$$b = V - \frac{R}{(\partial P/\partial T)_V} \qquad (6.3)$$

și

$$a/V^2 = T(\partial P/\partial T)_V - P, \qquad (6.4)$$

dacă se cunoaște valoarea coeficientului termic al presiunii $(\partial P/\partial T)_V$.

Ecuația (6.2) poate fi scrisă în forma:

$$PV = RT + Pb - a/V + ab/V^2. \qquad (6.5)$$

Neglijînd ultimul termen și înlocuind $V = RT/P$ rezultă:

$$PV = RT + P(b - a/RT) = RT + BP. \qquad (6.6)$$

Relația (6.6) diferă de ecuația de stare a gazului ideal prin termenul: $B = b - a/RT$.

La *temperatura* B o y l e, T_B, $B = 0$ și:

$$T_B = a/Rb. \qquad (6.7)$$

Ecuația (6.2) este o ecuație de gradul 3 în V; T fiind dat, unei anumite valori a lui P îi corespund trei valori ale lui V.

$$PV^3 - V^2(Pb + RT) + aV - ab = 0. \qquad (6.8)$$

În figura 6.2 sînt redate cîteva izoterme ale CO_2, calculate din ecuația (6.2) (constantele a și b fiind respectiv: 3,60 atm. l²/mol² și 42,8 cm³/mol).

Izotermele calculate la temperaturi mai mici decît temperatura critică (T_c = = 304,1 K), prezintă un minim și un maxim (punctele C și E). Porțiunea de curbă FG corespunde fazei gazoase, BA fazei lichide, porțiunile BC și EF corespund lichidului supraîncălzit și vaporilor subrăciți, iar porțiunea CDE nu are sens fizic.

Pe domeniul de presiuni cuprins între valorile extreme ale curbei, pentru fiecare valoare a presiunii, corespund trei valori ale volumului [$V(g)$, $V(l)$ și V (amestec $g + l$)]. Orizontala BDF, trasată astfel ca cele două porțiuni hașurate să fie egale între ele, (aceasta rezultă din condiția: $\Delta G_{transformare} = 0$) corespunde transformării experimentale, izobară-izotermă, lichid-vapori.

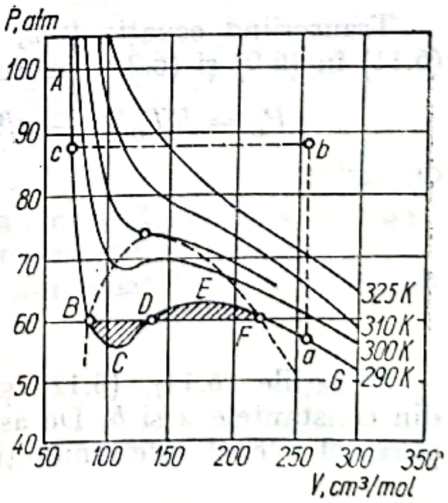


Fig. 6.2. *Izoterme* v a n d e r W a a l s pentru CO_2.

Cu creşterea temperaturii porţiunea liniară a izotermelor se scurtează, maximul şi minimul se aplatizează, iar la o anumită temperatură, numită *temperatură critică* T_c, izoterma prezintă un punct de inflexiune (fig. 6.2, izoterma de $T_c = 304$ K). În acest punct, pentru *curba* van der Waals, corespund trei rădăcini confundate, iar pentru curba experimentală $V(g) = V(l)$. Volumul şi presiunea corespunzătoare punctului de inflexiune se numesc volum critic, V_c, şi presiune critică, P_c.

Unind capetele palierelor izobare cu o curbă punctată care trece şi prin punctul critic, se obţine curba de saturaţie, (clopotul punctat din figura 6.2), care separă domeniul omogen gazos şi domeniul omogen lichid de domeniul eterogen lichid-gaz.

La punctul critic dispare diferenţa dintre faza gazoasă şi faza lichidă. Domeniul de temperaturi mai mari decît T_c se numeşte *domeniul hipercritic*. În domeniul hipercritic un gaz nu poate fi lichefiat prin comprimare.

Prin intermediul domeniului hipercritic se poate trece continuu din stare gazoasă în stare lichidă, ocolind domeniul eterogen, *această trecere fiind dovadă a continuităţii stării gazoase şi lichide.*

O astfel de trecere este redată în figura (6.2) prin dreptele punctate *a—b—c*. Verticala *a—b* corespunde unei încălziri la volum constant a gazului, de la temperatura de 290 K pînă în domeniul hipercritic, iar orizontala *b—c* corespunde unei răciri izobare a gazului pînă se ajunge pe aceeaşi izotermă, în domeniul corespunzător stării lichide.

6.2. PARAMETRII CRITICI

În punctul critic, caracterizat prin valorile parametrilor P_c, V_c şi T_c, ecuaţiei lui van der Waals îi corespund trei rădăcini confundate. Deci, în acest punct sînt valabile relaţiile (vezi ec. 6.2, *a*):

$$(\partial P/\partial V)_{T_c} = 0 = -RT_c/(V_c - b)^2 + 2a/V_c^3, \tag{6.9}$$

şi

$$(\partial^2 P/\partial V^2)_{T_c} = 0 = 2RT_c/(V_c - b)^3 - 6a/V_c^4. \tag{6.10}$$

Raportul ecuaţiilor (6.10) şi (6.9) dă pentru V_c expresia:

$$V_c = 3b. \tag{6.11}$$

Transcriind ecuaţia (6.2, *a*) la punctul critic şi înlocuind volumul din (6.11) în (6.9) şi (6.2, *a*) rezultă:

$$P_c = RT_c/2b - a/9b^2 \qquad \text{şi} \qquad RT_c/4b^2 = 2a/27b^3,$$

de unde:

$$T_c = 8a/27bR \tag{6.12}$$

şi

$$P_c = a/27b^2. \tag{6.13}$$

Ecuaţiile (6.11), (6.12) şi (6.13) permit calcularea parametrilor critici din constantele *a* şi *b*. De asemenea şi constantele *a* şi *b* se pot calcula din parametrii critici determinaţi experimental:

$$a = 3P_cV_c^2, \tag{6.14}$$

$$b = V_c/3. \tag{6.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul (6.1) sînt comparaţi parametrii critici ai CO_2, calculaţi din relaţiile (6.11) ÷ (6.13), cu cei experimentali.

Concordanţa este foarte bună pentru temperatură şi presiune, în timp ce pentru volum concordanţa este nesatisfăcătoare.

Tabelul 6.1

Parametrii critici ai CO_2

	T_c, K	V_c, cm³/mol	P_c, atm
Calculat	304,4	128,25	72,6
Experimental	304,1	100	73,0

Din ecuaţiile (6.11) ÷ (6.13) rezultă pentru factorul de compresibilitate critic o valoare constantă, care nu depinde de natura gazului:

$$Z_c = P_c V_c / RT_c = 0{,}375. \tag{6.16}$$

În general valorile experimentale obţinute pentru Z_C sînt 0,2 ÷ 0,3. Pe baza ecuaţiilor (6.7), (6.14), (6.15) şi (6.16) se obţine relaţia:

$$T_B = 3{,}375\ T_c. \tag{6.17}$$

Valoarea experimentală a raportului T_B/T_c variază în funcţie de natura gazului, valoarea medie fiind 2,5.

6.3. LEGEA STĂRILOR CORESPONDENTE. DIAGRAMELE GENERALIZATE DE COMPRESIBILITATE

Parametrii de stare exprimaţi ca multipli ai mărimilor critice se numesc parametri reduşi: presiune redusă, P_r, temperatură redusă T_r, şi volum redus, V_r:

$$P_r = P/P_c, \tag{6.18}$$

$$T_r = T/T_c, \tag{6.19}$$

$$V_r = V/V_c. \tag{6.20}$$

După legea stărilor corespondente, în forma sa empirică stabilită de v a n d e r W a a l s, *toate substanţele se supun aceleiaşi ecuaţii de stare redusă.*

Înlocuind în ecuaţia (6.2) constantele a şi b din ecuaţiile (6.14) şi (6.15) şi pe R în funcţie de parametrii critici:

$$R = (8/3)\ (P_c V_c / T_c), \tag{6.21}$$

şi introducînd parametrii de stare reduşi (6.18) ÷ (6.20) se obţine *ecuaţia de stare redusă*:

$$(P_r + 3/V_r^2)\ (3V_r - 1) = 8\ T_r. \tag{6.22}$$

Scanned with OKEN Scanner

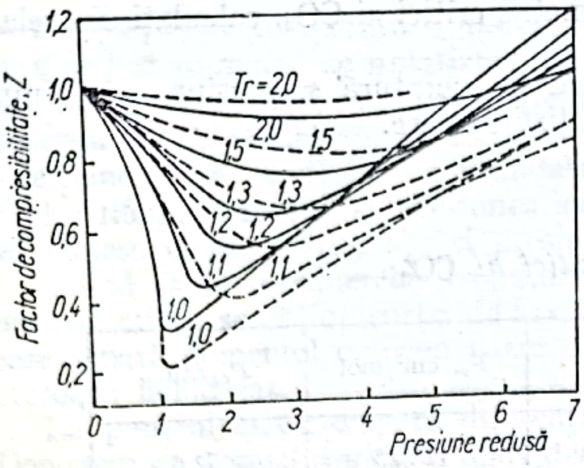


Fig. 6.3. Variația Z-Pr: — *experimental*, (----) *calculat din ecuația* van der Waals (—)

În această ecuație nu figurează nici o constantă dependentă de natura gazului.

Două substanțe care au aceiași parametri reduși sînt în *stări corespondente* și au proprietăți termodinamice asemănătoare. De exemplu, H_2 la — 206,7°C ($T_r = 2$) și 1,28 atm ($P_r = 0,1$) va avea proprietăți termodinamice asemănătoare cu Cl_2 la 561°C ($T_r = 2$) și 7,6 atm ($P_r = 0,1$).

Dacă se cunosc doi parametri (de ex. T și P) și proprietățile critice, din ecuația (6.22) rezultă posibilitatea calculării celui de al treilea parametru (de ex. V).

Legea stărilor corespondente dă posibilitatea trasării *diagramelor de compresibilitate generalizate* valabile pentru toate gazele. Aceste diagrame rezultă din reprezentarea grafică a factorului de compresibilitate $Z = PV/RT$ în funcție de P_r, la diverse T_r.

S-au obținut ecuații reduse plecînd și de la alte ecuații de stare ale gazului real. Ecuațiile reduse obținute au caracter aproximativ ca și ecuațiile de stare din care provin.

Din această cauză se preferă utilizarea diagramelor generalizate obținute pe baza unor rezultate experimentale $P.V.T.$ În figura 6.3. sînt comparate diagramele obținute din date experimentale cu cele calculate din *ecuația redusă* van der Waals. Se obține aceeași alură generală dar cu diferențe între cele două familii de curbe.

Pentru calcule tehnochimice sînt recomandate diagramele generalizate de proprietăți stabilite de Hougen și Watson pe baza medierii unor date experimentale referitoare la gaze cu structuri moleculare diferite. În figurile 6.4 și 6.5 sînt reprezentate diagramele de compresibilitate pentru trei domenii de presiuni, după Hougen, Watson și Ragatz [73] și Natta și Pasquon [87]. Aceste diagrame permit calculul direct al factorului de compresibilitate pentru gazele cu $Z_c = 0,27$. În celelalte cazuri se aplică relația:

$$Z_1' = Z' + D_Z\,(Z_c - 0,27), \qquad (6.23)$$

unde: Z' este factorul de compresibilitate corespunzător la $Z_c = 0,27$, iar D_Z sînt coeficienți de corecție tabelați în funcție de P_r, T_r și Z_c [87].

Eroarea maximă a factorului de compresibilitate astfel calculat este de 15%, dar eroarea medie este mult mai mică.

Dacă se cunoaște factorul de compresibilitate, fiind dați doi parametri de stare, se poate calcula cel de al treilea parametru.

De exemplu: să se calculeze volumul molar al azotului la 0°C și presiunea de 400 atm, cunoscînd $P_c = 33,5$ atm și $T_c = 126,0$ K.

Calculînd: $P_r = 400/33,5 = 11,9$ și $T_r = 273,16/126,0 = 2,17$ citim pe diagrama de compresibilitate redusă $Z = 1,27$.

Din (6.1) $V = Z \cdot RT/P = 1,27 \cdot 0,0821 \cdot 273,16/400 = 0,071$ l/mol.

Scanned with OKEN Scanner

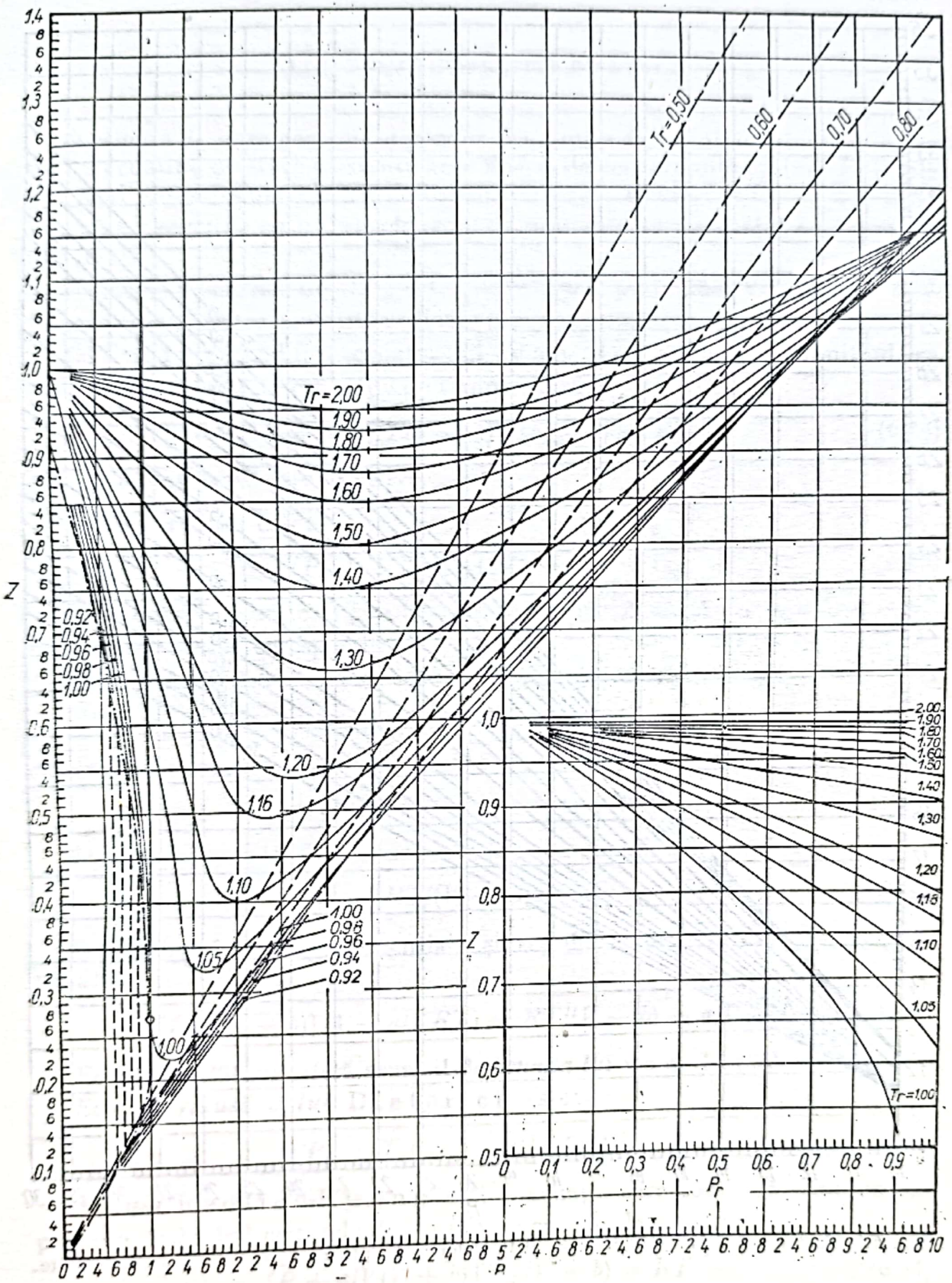


Fig. 6.4. Factorul de compresibilitate Z, al fluidelor reale, pentru $Z_c = 0{,}27$ și presiuni scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

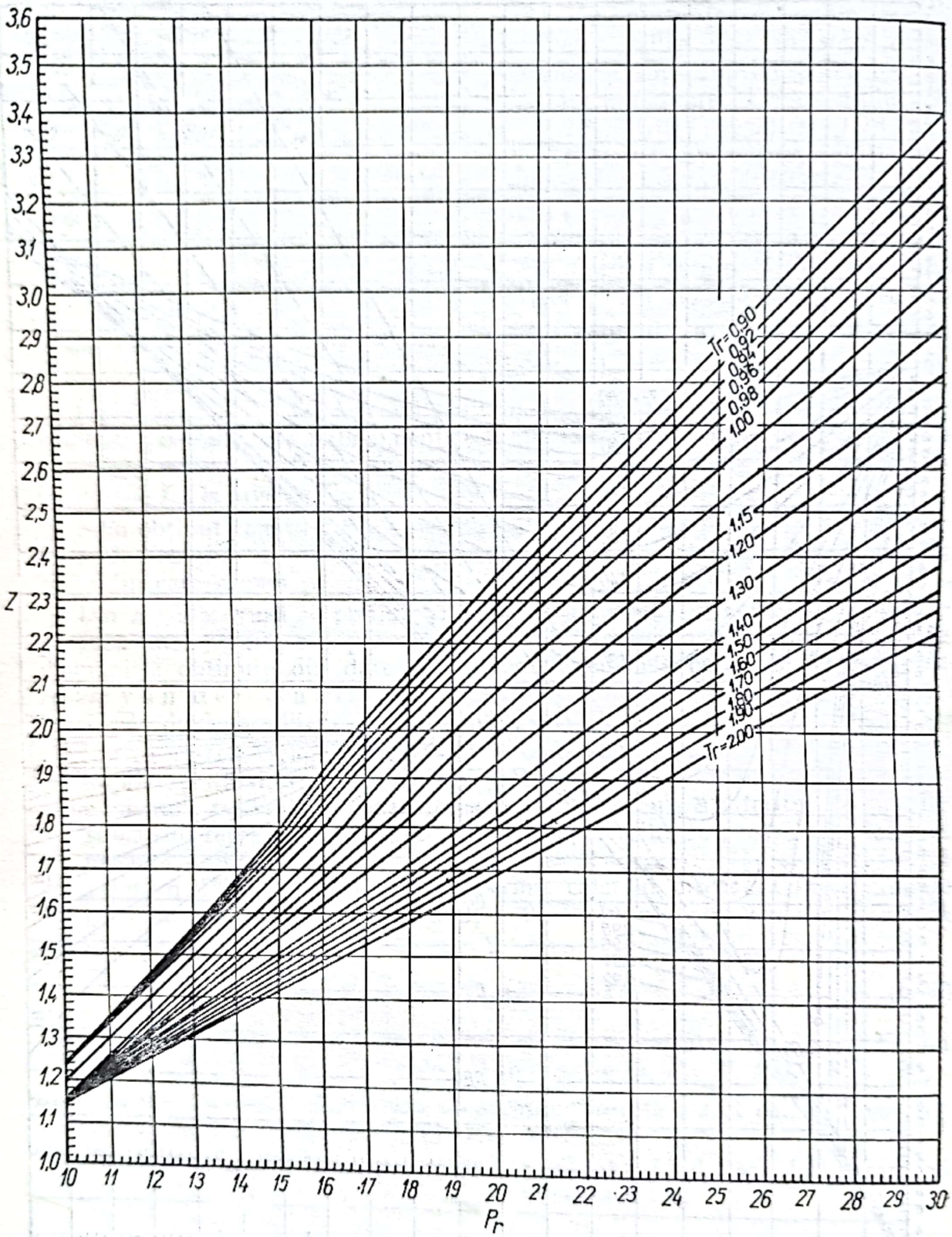


Fig. 6.5. Factorul de compresibilitate Z, al fluidelor reale, pentru $Z_c = 0{,}27$ și presiuni înalte.

6.4. ALTE ECUAȚII DE STARE. ECUAȚII VIRIALE

6.4.1. ECUAȚII EMPIRICE DE STARE

O ecuație de stare generală a gazelor reale nu a fost stabilită încă. Fiecare dintre ecuațiile de stare existente au domenii de concordanță optimă. Ecuațiile cele mai simple sînt cele cu două constante de tipul *ecuației* van der Waals ; *ecuațiile cu un număr mare de constante* au avantajul unei precizii mai mari.

Numărul ecuațiilor de stare este foarte mare, peste 150. Vom cita în continuare cîteva dintre ecuațiile utilizate mai des.

Clausius modifică ecuația lui van der Waals admițînd că presiunea internă este o funcție de temperatură:

$$[(P + a)/T(V + c)^2]\,(V - b) = RT, \tag{6.24}$$

a, b și c sînt constante pozitive.

Ecuația redusă este:

$$(P_r + 3/T_r V_r'^2)\,(3V_r' - 1) = 8T_r. \tag{6.25}$$

În această ecuație $V_r' = (V + c)/(V_c + c)$. Această ecuație nu verifică legea stărilor corespondente.

Dacă în *ecuația lui* Clausius $C = 0$ se obține *ecuația lui* Berthelot

$$(P + a/TV^2)\,(V - b) = RT, \tag{6.26}$$

căreia îi corespunde ecuația redusă:

$$(P_r + 3/T_r V_r^2)\,(3V_r - 1) = 8\,T_r. \tag{6.27}$$

Dieterici (1899) propune următoarea ecuație:

$$P = [RT/(V - b)]e^{-a/RTV}. \tag{6.28}$$

Dezvoltînd în serie exponențiala și reținînd numai primii doi termeni rezultă:

$$P = [RT/(V - b)]\,(1 - a/VRT) = RT/(V - b) - a/V(V - b). \tag{6.29}$$

Ecuația (6.29) nu diferă sensibil de *ecuația lui* van der Waals.

Ecuația redusă a lui Dieterici este:

$$P_r = [T_r/(2V_r - 1)] \cdot e^{2-2/V_r T_r}. \tag{6.30}$$

Ecuația Redlich-Kwong este o ecuație care concordă bine cu experiența, îmbinînd cerințele de simplitate cu cele de precizie:

$$[P + a/V(V + b)T^{0.5}]\,(V - b) = RT. \tag{6.31}$$

Ecuația Redlich-Kwong redusă este:

$$P_r = T_r/(Z_c V_r - 0{,}08664) - 0{,}42748/T_r^{0.5} Z_c V_r (V_r + 0{,}08664/Z_c). \tag{6.32}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pot fi citate, de asemenea, și ecuații cu un număr mai mare de constante, de exemplu:

— *Ecuația* Beattie-Bridgeman:

$$P = RTV^{-2}(1 - c/VT^3)(V + B_0 - bB_0/V) - A_0(1 - a/V); \quad (6.33)$$

care conține 5 constante (A_0, B_0, a, b, c) și

Ecuația Benedict, Webb și Rubin:

$$V^2(PV/RT^{-1}) = B_0 + b/V - (A_0 + a/V - a\alpha V^4)/RT - \\ -[C_0 - c(1 + \gamma/V^2)V^{-1}\exp(-\gamma/V^2)]/RT^3; \quad (6.34)$$

cu 8 constante (A_0, B_0, C_0, a, b, c, α, γ).

Ecuațiile citate anterior și alte multe ecuații existente reprezintă ecuații de stare empirice care își propun să redea cît mai exact comportarea gazelor reale.

Creșterea numărului constantelor în ecuația de stare duce la ecuații cu precizie mai bună. Utilizarea calculatoarelor facilitează calculele pe bază unor astfel de ecuații.

6.4.2. ECUAȚII VIRIALE

Ecuațiile viriale au fost obținute de Kamerlingh Onnes prin dezvoltarea în serie de puteri a factorului de compresibilitate: $Z = PV/RT$ și sînt exprimate fie printr-o serie de puteri în raport cu V sau ρ (densitatea), fie în raport cu P:

$$PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \ldots; \quad (6.35)$$

$$PV/RT = 1 + B_1\rho + C_1\rho^2 + D_1\rho^3 + \ldots; \quad (6.36)$$

$$PV/RT = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \ldots. \quad (6.37)$$

Ecuațiile viriale sînt fundamentate teoretic pe cale statistică. *Coeficienții viriali* pot fi calculați din forțele intermoleculare (vezi § 18.1). Fiecărui coeficient virial îi revine o semnificație molecular-cinetică determinată; al doilea coeficient virial reprezintă abaterea datorită interacțiunilor dintre două molecule și poate fi calculat din forțele corespunzătoare acestor interacțiuni, al treilea coeficient virial redă abaterile corespunzătoare interacțiunilor dintre trei molecule ș.a.m.d.

Calculul statistic al coeficienților viriali a fost efectuat pentru al doilea și al treilea coeficient virial.

Coeficienții viriali superiori — necesari pentru extinderea ecuației la presiuni mari — se determină experimental din date PVT.

În principiu orice ecuație de stare poate fi pusă sub formă virială. Astfel, *ecuația* van der Waals (6.2, *a*) poate fi scrisă în forma:

$$PV = RTV/(V - b) - a/V. \quad (6.38)$$

Deoarece:

$$V/(V - b) = (1 - b/V)^{-1} = 1 + b/V + b^2/V^2 + b^3/V^3 + \ldots; \quad (6.39)$$

ecuația (6.37) devine:

$$PV/RT = 1 + (b - a/RT)/V + b^2/V^2 + b^3/V^3 + \ldots. \quad (6.40)$$

Scanned with OKEN Scanner

Coeficienții viriali corespunzători ecuației (6.40) sînt:

$$B = b - a/RT; \qquad C = b^2; \qquad D = b^3 \ldots \tag{6.41}$$

Tehnica modernă a computerilor permite utilizarea unor ecuații cu număr mare de coeficienți de virial ceea ce asigură concordanțe bune cu experiența.

6.5. FUGACITATEA

Studiul proprietăților gazelor reale poate fi efectuat pe două căi: deducînd expresiile funcțiilor termodinamice pe baza ecuațiilor de stare a gazelor reale, sau utilizînd expresiile funcțiilor termodinamice deduse pentru gazul ideal, adaptate la studiul gazului real prin înlocuirea presiunii, P, cu *fugacitatea*, f.

Noțiunea de fugacitate a fost introdusă de L e w i s (1901). Această mărime are semnificația și dimensiunile unei presiuni efective. Relația dintre fugacitate și presiune este:

$$f = \varphi P, \tag{6.42}$$

φ este *coeficientul de fugacitate* definit de relația:

$$\varphi = f/P. \tag{6.42, a}$$

Pentru definirea fugacității se introduce condiția: la presiuni foarte mici cînd $P \to 0$, $f \to P$, adică *fugacitatea gazului ideal este egală cu presiunea, iar coeficientul de fugacitate este egal cu unitatea*. Valorile $\varphi > 1$ corespund sistemelor cu abateri pozitive de la idealitate, iar $\varphi < 1$ corespund celor cu abateri negative.

Introducînd în expresia (5.44), care corespunde entalpiei libere a unui gaz ideal, în locul presiunii P, fugacitatea f, rezultă:

$$G = G^* + RT \ln f. \tag{6.43}$$

G reprezintă entalpia liberă molară a gazului real, iar G^* — entalpia liberă molară a gazului în starea de referință corespunzătoare fugacității $f = 1$ atm.

În principiu fugacitatea se poate calcula din orice ecuație termodinamică în care figurează mărimea f. Cunoscînd valoarea fugacității, dintr-o ecuație oarecare, putem înlocui cu ea presiunea în toate celelalte ecuații ale gazului ideal, transformîndu-le în ecuații valabile pentru gazul real.

O metodă simplă de evaluare a fugacității se bazează pe izoterme de compresibilitate a gazului real — curba cu linie plină din figura 6.6 —.

Pe baza relației (5.23) $(\partial G/\partial P)_T = V$, și a ecuației (6.43) rezultă:

$$RT(\partial \ln f/\partial P)_T = V, \tag{6.44}$$

sau

$$RT \int \mathrm{d} \ln f = \int V \, \mathrm{d}P. \tag{6.45}$$

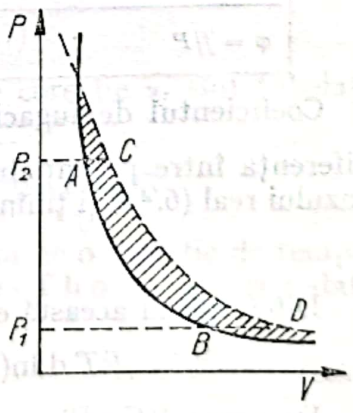


Fig. 6.6. Evaluarea fugacității din izoterma de compresibilitate.

Integrînd definit această relație se obține:

$$RT \ln f_2/f_1 = \int_{P_1}^{P_2} V \mathrm{d}P = \text{suprafața } P_2ABP_1 \text{ (fig. 6.6).} \qquad (6.46)$$

Curba punctată din figura 6.6. reprezintă izoterma gazului ideal, la care fugacitatea este egală cu presiunea:

$$RT \ln P_2/P_1 = \int_{P_1}^{P_2} V_{id} \, \mathrm{d}P = \textit{suprafața } P_2CDP_1 \qquad (6.47)$$

Dar la presiuni mici cînd $P_1 \to 0$, f_1 și P_1 devin foarte apropiate între ele și pot fi considerate egale. Astfel, dacă scădem ecuația (6.47) din (6.46) se obține:

$$RT \ln f_2/P_2 = \int_{P_1}^{P_2} (V - V_{id}) \, \mathrm{d}P = \textit{suprafața } ACDB, \qquad (6.48)$$

sau:

$$\ln f_2 = \ln P_2 + A^*/RT, \qquad (6.49)$$

unde A^* este suprafața $ACDB$. Deoarece în figura 6.6 suprafața P_2ABP_1 este mai mică decît suprafața P_2CDP_1, suprafața $ACDB$ are valoare negativă, deci $f_2 < P_2$; $\varphi < 1$; sistemul prezintă abateri negative de la idealitate.

Suprafața A^* (hașurată în figură) se determină grafic, pînă la presiuni foarte mici ($V \to \infty$) cînd cele două izoterme se contopesc. Astfel erorile de integrare se reduc la minim.

În tabelul 6.2. se dau P și f, la $t = 60°C$, pentru CO_2 gaz care prezintă abateri negative de la idealitate. Datele din tabel arată că la micșorarea lui P, $f \to P$ și gazul se apropie de comportarea ideală.

Tabelul 6.2

P, f și φ pentru CO_2 la 60°C

P, atm.	25	50	100	200	300
f, atm.	23,2	42,8	70,4	91	112
$\varphi = f/P$	0,93	0,86	0,70	0,45	0,37

Coeficientul de fugacitate poate fi exprimat în funcție de Z. Efectuînd diferența între potențialul molar al gazului ideal (5.44) și cel corespunzător gazului real (6.43) și ținînd seama că potențialele standard sînt egale se obține:

$$G_r - G_{id} = RT \ln (f/P). \qquad (6.50)$$

Diferențiind această expresie, la $T = ct.$, rezultă:

$$RT \, \mathrm{d} \ln(f/P) = [(\partial G_r/\partial P)_T - (\partial G_{id}/\partial P)_T] \, \mathrm{d}P. \qquad (6.51)$$

Deoarece $(\partial G/\partial P)_T = V$ [vezi ec. (5.23)]:

$$RT \, \mathrm{d} \ln (f/P) = (V_r - RT/P) \, \mathrm{d}P. \qquad (6.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind V_r din (6.1) și simplificînd relația prin RT se ajunge la expresia:

$$\mathrm{d}\ln(f/P) = [(Z-1)/P]\mathrm{d}P. \tag{6.53}$$

Integrînd relația între 0 și P:

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z-1}{P}\,\mathrm{d}P. \tag{6.54}$$

Conform acestei relații se poate obține valoarea fugacității în funcție de presiune, la $T = ct.$, dacă se cunoaște $Z = f(P)$ din măsurători experimentale, din diagrame de compresibilitate sau din diagrame generalizate.

Alte metode de calcul pentru f pot fi găsite în [28].

Expresiile de dependență ale fugacității de presiune sau de temperatură pot fi obținute prin derivarea relației (6.43) în raport cu P, sau în raport cu T.

Prin derivarea în raport cu P, la $T = ct.$, după înlocuirea derivatei $(\partial G/\partial P)_T = V$ se obține:

$$(\partial \ln f/\partial P)_T = V/RT, \tag{6.55}$$

sau:

$$V\mathrm{d}P = RT\,\mathrm{d}\ln f. \tag{6.55,a}$$

Prin integrarea acestei relații între $P = 1$ atm și P rezultă:

$$\ln f = \int_1^P \frac{V}{RT}\,\mathrm{d}P. \tag{6.56}$$

Împărțind ambii membri ai ecuației (6.43) cu T și derivînd-o în raport cu T la $P = ct.$, deoarece derivata parțială a funcției (G/T) în raport cu T este $(-H/T^2)$, se obține:

$$(\partial \ln f/\partial T)_P = (H_{id} - H_r)/RT^2. \tag{6.57}$$

Pe baza ecuațiilor (6.54), (6.57) s-au construit diagrame generalizate de proprietăți pentru: fugacitate, entalpie, entropie; diagrame care permit evaluarea directă a acestor proprietăți ale gazelor reale.

În figurile 6.7 și 6.8 sînt reprezentate diagrame generalizate de fugacitate. Dacă $Z_c \neq 0{,}27$ se utilizează corecția:

$$\lg f = = \lg f' + \nu_f (Z_c - 0{,}27),$$

unde f' corespunde la $Z_c = 0{,}27$, iar coeficienții de corecție ν_f sînt tabelați.

6.6. DESTINDEREA ADIABATICĂ A GAZELOR

Destinderea adiabatică a unui gaz real este însoțită de o variație de temperatură cunoscută sub denumirea de *efect* Joule-Thomson și redată cantitativ prin relația:

$$\mu = (\partial T/\partial P)_H \tag{6.58}$$

μ este numit *coeficient* Joule-Thomson.

Considerăm un mol de gaz care se destinde adiabatic din starea $1(P_1, V_1, T_1)$ în starea $2(P_2, V_2, T_2)$, $P_2 < P_1$.

Scanned with OKEN Scanner

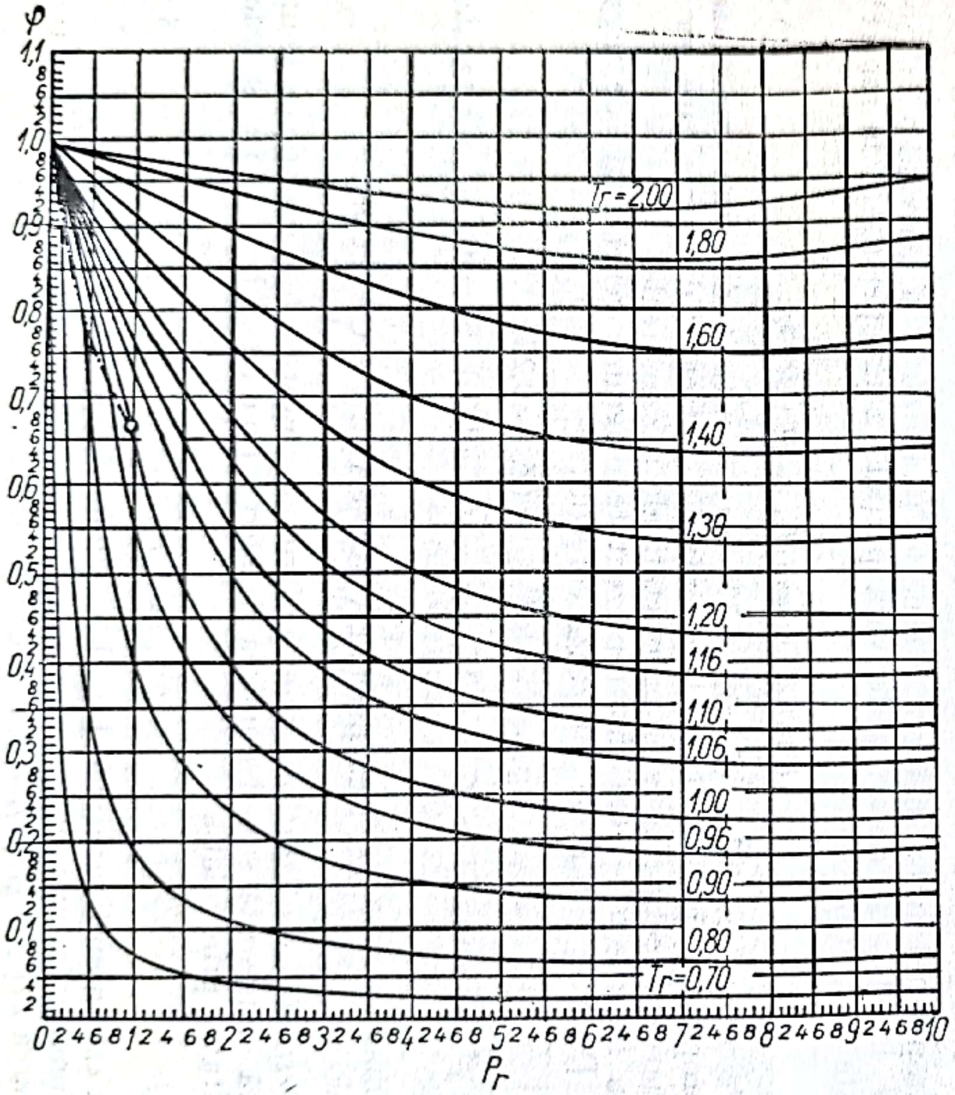


Fig. 6.7. Diagrama generalizată a coeficientului de fugacitate pentru $Z_c = 0{,}27$ și presiuni scăzute.

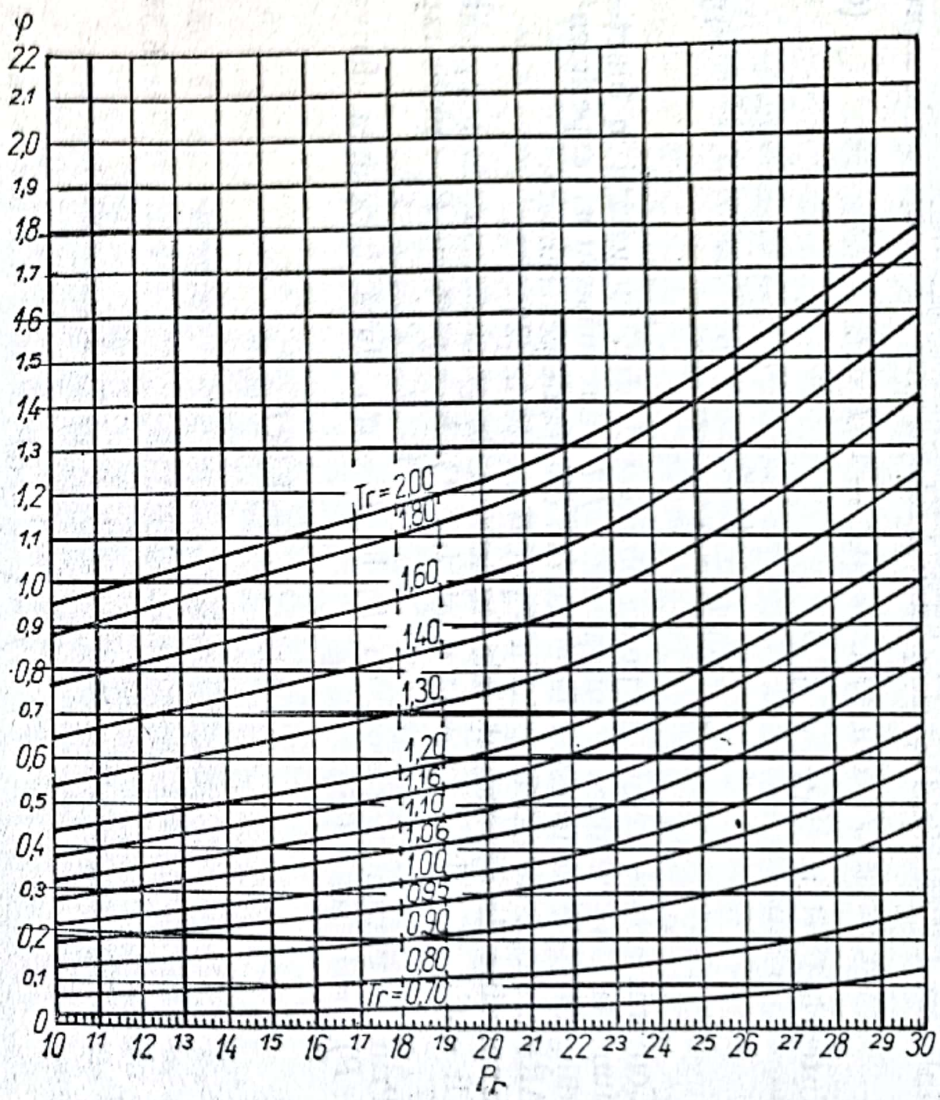


Fig. 6.8. Diagrama generalizată a coeficientului de fugacitate pentru $Z_c = 0{,}27$ și presiuni înalte.

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît $\delta Q = 0$ urmează, din ec. pr. I. (2.2), că:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L = P_1V_1 - P_2V_2, \tag{6.59}$$

sau:

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 = ct = H,$$

deci acest proces este izoentalpic.

Din ecuația (2.15), deoarece $dH = 0$ și $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ (2.17) rezultă:

$$\mu = (dT/dP)_H = -(\partial H/\partial P)_T/(\partial H/\partial T)_P = -(\partial H/\partial P)_T/C_P. \tag{6.60}$$

Din (4.36) și (4.43):

$$(\partial H/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P + V. \tag{6.61}$$

Înlocuind (6.61) în (6.60) găsim pentru μ expresia:

$$\mu = [T(\partial V/\partial T)_P - V]/C_P. \tag{6.62}$$

Dacă în relația (6.62) se introduce derivata parțială $(\partial V/\partial T)_P = R/P$, (pentru gazul ideal) $\mu = 0$. În cazul acestui gaz, destinderea adiabatică nu este însoțită de variația temperaturii.

Introducînd în (6.62) expresia derivatei $(\partial V/\partial T)_P$:

$$(\partial V/\partial T)_P = (V/T)\,(1 - b/V + 2a/RTV), \tag{6.63}$$

obținută derivînd *ecuația* van der Waals în raport cu T la $P = ct$ și neglijînd termenii de ordinul al doilea față de a și b, rezultă:

$$\mu = [(2a/RT) - b]/C_P. \tag{6.64}$$

Constantele a și b din *ecuația lui* van der Waals permit determinarea aproximativă a mărimii coeficientului Joule-Thomson.

Dacă $a >> b$, în sistem predomină forțele de interacțiune moleculară:

$$\mu = 2a/RTC_P > 0, \tag{6.64, a}$$

deci *gazul se va răci* ($dT < 0$) la destinderea adiabatică ($dP < 0$).

În cazul în care $b >> a$:

$$\mu = -b/C_P < 0, \tag{6.64,b}$$

gazul se va încălzi ($dT > 0$) la destindere adiabatică ($dP < 0$).

Există o temperatură la care $\mu = 0$, deci la care gazul se comportă ca un gaz ideal. Această temperatură se numește *temperatură de inversiune*, T_i, deoarece la $T < T_i$, $\mu > 0$, iar la $T > T_i$, $\mu < 0$. Punînd condiția $\mu = 0$ în relația (6.64), rezultă pentru T_i:

$$T_i = 2a/Rb. \tag{6.65}$$

Temperatura de inversiune are o valoare mai ridicată decît temperatura critică.

Rezultă că *gazele reale se vor răci, prin destindere adiabatică numai la temperaturi mai mici decît temperatura de inversiune.*

Scanned with OKEN Scanner

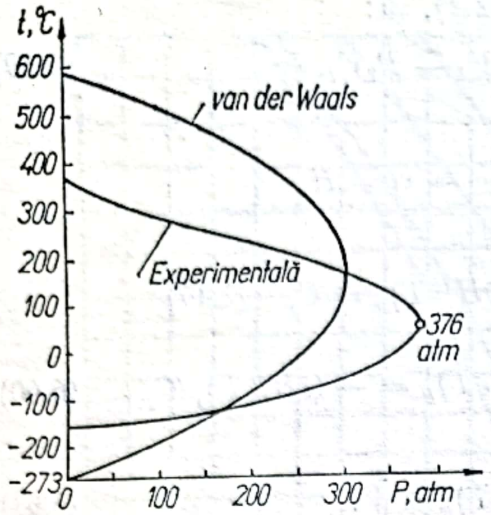


Fig. 6.9. Curba de inversiune pentru N_2 gaz.

La $P = 1$ atm pentru H_2 temperatura de inversiune $T_i = -57°C$ iar pentru He, $T_i = -239°C$. Aceste gaze la temperatura obișnuită se vor încălzi.

Reprezentînd într-o diagramă T-P punctele de inversiune ($\mu = 0$) se obține curba de inversiune.

În figura 6.9 sînt redate curbele de inversiune, experimentală și calculată, pentru N_2.

Curbele delimitează, în cazul destinderii adiabatice, domeniul $\mu > 0$, corespunzător tuturor stărilor în care gazul se răcește (interiorul curbei), de domeniul $\mu < 0$, corespunzător stărilor în care gazul se încălzește.

Destinderea adiabatică J o u l e - T h o m s o n are aplicații în frigotehnică la lichefierea gazelor.

Destinderea adiabatică reversibilă este caracterizată prin $dS = 0$.

Pe baza relației (4.16), punînd condiția de reversibilitate, se obține pentru μ expresia:

$$\mu = (dT/dP)_S = -[(\partial H/\partial P)_T - V]/C_P. \tag{6.66}$$

Înlocuind $(\partial H/\partial P)_T$ din ecuația (6.61):

$$\mu = T(\partial V/\partial T)_P/C_P. \tag{6.67}$$

Deoarece $(\partial V/\partial T)_P > 0$ rezultă că în destinderea adiabatică reversibilă $\mu > 0$, deci gazele se răcesc, indiferent de temperatura la care se găsesc. Din acest punct de vedere *destinderea adiabatică reversibilă este mai avantajoasă decît destinderea adiabatică ireversibilă.*

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a

SOLUȚII

Capitolul 7

CLASIFICAREA TERMODINAMICĂ A SOLUȚIILOR

Se numește *soluție* un sistem monofazic de două sau mai multe substanțe cu compoziție variabilă. Soluția este deci un sistem omogen policomponent la care amestecarea se face la scară moleculară, spre deosebire de *amestecurile mecanice*, care sînt sisteme eterogene. Studiul termodinamic al soluțiilor este deosebit de important deoarece în natură substanțele chimice absolut pure sînt de fapt un caz limită. Astfel, prin cele mai moderne metode de purificare se obțin substanțe care mai conțin 10^{-6} — 10^{-8}% impurități dizolvate. Mai amintim că marea majoritate a reacțiilor chimice și metalurgice au loc în soluții.

Există mai multe criterii după care pot fi clasificate soluțiile.

O primă *clasificare* se face *după starea de agregare a componenților înainte de amestecare*: soluții *gaz-gaz* (amestecuri de gaze), *gaz în lichid, lichid în lichid, solid în lichid, gaz în solid, solid-solid.*

După natura componenților, soluțiile se împart în: *soluții de neelectroliți (moleculare), soluții de electroliți, soluții de polimeri, soluții metalice.*

După numărul de tipuri distincte de interacțiuni soluțiile se clasifică în *omodinamice* și *eterodinamice* [100]. La soluțiile omodinamice *componenții nu se deosebesc prea mult din punct de vedere al tipului de interacțiuni moleculare* (soluții apă-alcool, acetonă-benzen, amestecuri de săruri topite sau de metale topite). La soluțiile eterodinamice există *deosebiri structurale mari între componenți* (de exemplu în soluțiile apoase de electroliți coexistă forțe de interacțiune dipol-dipol și forțe electrostatice).

În *clasificarea termodinamică* soluțiile se împart în: *soluții ideale* și *soluții reale.* Soluțiile ideale la rîndul lor pot fi *soluții perfecte* și *soluții ideale foarte diluate.*

Compoziția unei soluții poate fi exprimată în mai multe moduri. În chimia fizică se exprimă de obicei compoziția prin fracții molare. *Fracția molară* a componentului i se numește raportul dintre numărul de moli n_i ai componentului i și numărul total de moli din soluție, respectiv:

$$x_i = n_i / \Sigma n_i \qquad (7.1) \qquad \text{și} \qquad \Sigma x_i = 1 \qquad (7.2)$$

În multe cazuri sînt utile și alte moduri de exprimare a concentrației. Astfel, *molaritatea c* reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată la 1 litru de soluție, iar *normalitatea* — numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată la 1 litru de soluție. *Molalitatea m* este numărul de moli de substanță dizolvată în 1 000 g de solvent (mol/kg).

În timp ce molaritatea depinde de temperatură (deoarece volumul variază cu temperatura), molalitatea nu depinde de temperatură, ceea ce reprezintă un avantaj. În tehnică se utilizează și alte mărimi pentru exprimarea compoziției: grame de substanță dizolvată la litru de soluție (g/l)

Scanned with OKEN Scanner

și masa procentuală (% masă). De exemplu, cînd spunem un aliaj de 25% Cu și 75% Zn ne referim la procente de masă.

Trecerea de la o formă de exprimare a concentrației la alta se face pe baza următoarei relații:

$$x_2 = m/(m + 1\,000/M_1), \tag{7.3}$$

unde M_1 este masa molară a solventului. Dacă soluția este diluată, $x_2 \ll 1$, $m \ll 1\,000/M_1$ și deci:

$$x_2 = mM_1/1\,000. \tag{7.4}$$

Dacă ρ este densitatea soluției în g/cm³ și M_2 este masa molară a substanței dizolvate, de molaritate c (în mol/l), se obține:

$$m = 1\,000\,c/(1\,000 \cdot \rho - M_2 c) \quad (7.5) \quad \text{și} \quad m = c/\rho \text{ (soluții diluate)}. \quad (7.6)$$

Din punct de vedere termodinamic, nu există nici o deosebire între *solvent* și *substanța dizolvată*, toți componenții soluției fiind echivalenți. În unele cazuri însă, mai ales pentru soluțiile formate prin dizolvarea substanțelor solide sau gaze într-un lichid (de exemplu, apă + KCl sau apă + CO_2), este mai comod să se utilizeze termenul de *solvent* (componentul *1*) pentru substanța de concentrație mare și de *substanțe dizolvate* pentru substanțele de concentrație mică (componenții *2*, *3* etc.).

7.1. SOLUȚII IDEALE

Tratarea termodinamică a soluțiilor este mult simplificată dacă se introduce noțiunea de *soluție ideală*. Soluția ideală reprezintă un caz limită, pentru care sînt valabile relații termodinamice simple. Sînt două tipuri de soluții care se apropie de proprietățile unei soluții ideale:

a) *soluțiile perfecte*, la care legile soluțiilor ideale sînt valabile pe întreg domeniul de concentrații și

b) *soluțiile foarte diluate*, la care legile sînt valabile numai la concentrații mici. Soluțiile de tip *a* sînt soluții „ideale propriu-zise", pe cînd soluțiile de tip *b* sînt „soluții ideale convenționale".

Condiția matematică cea mai generală de idealitate a soluțiilor este dată de ecuația:

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^0(T,\ P) + RT \ln x_i, \tag{7.7}$$

unde $\mu_i^0(T,\ P)$ este un *potențial chimic standard*, care are semnificații diferite, în funcție de convenția de definire a idealității.

În termodinamica soluțiilor joacă un rol important două ecuații empirice: *legea lui* Raoult și *legea lui* Henry, legi care au fost descoperite cu mult timp înainte de elaborarea termodinamicii moderne a soluțiilor, bazată pe noțiunile de potențial chimic și funcții termodinamice de exces.

Ecuațiile soluțiilor ideale sînt importante din două puncte de vedere. În primul rînd, ele constituie un model matematic simplu, care poate fi extins direct la soluții reale cu ajutorul activităților termodinamice și a funcțiilor termodinamice de exces (§ 7.2). De asemenea, ele pot fi aplicate direct la unele clase de soluții, cum ar fi amestecurile de gaze la presiuni moderate, amestecurile de substanțe cu proprietăți foarte apropiate (izotopi, izomeri optici), soluții foarte diluate etc.

Scanned with OKEN Scanner

7.1.1. SOLUȚII PERFECTE. LEGEA LUI RAOULT

Definirea soluțiilor perfecte are la bază următoarea ipoteză de natură cinetico-moleculară: formarea unei soluții ideale *perfecte* din componenții puri (la T și P constante) are loc fără modificări ale energiilor de interacțiune dintre molecule. Consecința fenomenologică a acestei ipoteze este că la formarea unei soluții ideale din componenți, în condiții izobar-izoterme, entalpia și volumul soluției se compun aditiv din entalpiile și respectiv volumele componenților puri, iar mărimile de exces corespunzătoare (v. ec. 3.27, *a*) sînt nule, adică:

$$H^{id} = \sum n_i H_i^{\square} \qquad (7.8, a);$$

$$\bar{H}^{id} = H_i^{\square} \qquad (7.8, b);$$

$$\Delta^{am} H = H^E = 0 \qquad (7.8, c);$$

$$\Delta^{am} \bar{H}_i = \bar{H}_i^E = 0 \qquad (7.8, d);$$

$$V^{id} = \sum n_i V_i^{\square} \qquad (7.9, a);$$

$$\bar{V}_i^{id} = V_i^{\square} \qquad (7.9, b);$$

$$\Delta^{am} V = V^E = 0 \qquad (7.9, c);$$

$$\Delta^{am} \bar{V}_i = \bar{V}_i^E = 0 \qquad (7.9, d).$$

În ecuațiile (7.8) și (7.9) semnul $\square$ se referă la componentul i pur.

În § 4.3.6 s-a dedus pentru entropia de amestecare a gazelor perfecte relația:

$$\Delta^{am} S = -R \sum n_i \ln x_i \qquad (7.10, a)$$

și respectiv pentru un mol de soluție:

$$\Delta^{am} S \text{ (1 mol soluție)} = -R \sum x_i \ln x_i, \qquad (7.10, b)$$

entropia parțial molară de amestecare fiind:

$$\Delta^{am} \bar{S}_i = -R \ln x_i. \qquad (7.10, c)$$

Termodinamica fenomenologică a soluțiilor ideale (și indirect a celor reale) se bazează pe extinderea axiomatică a relației (7.10) la toate soluțiile ideale perfecte.

Pe baza relației dintre mărimile de amestecare:

$$\Delta^{am} G = \Delta^{am} H - T \Delta^{am} S \qquad (7.11)$$

și a relației (7.10) rezultă pentru entalpia liberă de amestecare:

$$\Delta^{am} G = RT \sum n_i \ln x_i, \qquad (7.12, a)$$

$$\Delta^{am} G \text{ (1 mol soluție)} = RT \sum x_i \ln x_i. \qquad (7.12, b)$$

Din relațiile (7.11) și (7.12) rezultă că întotdeauna $\Delta^{am} G < 0$ și $\Delta^{am} S > 0$; formarea unei soluții din componenții puri este un fenomen tipic ireversibil, care, în conformitate cu principiul al doilea al termodinamicii, are loc întotdeauna *cu creșterea entropiei*, respectiv *cu micșorarea entalpiei libere*. Singurul fenomen care are loc la formarea unei soluții ideale este (la T și P *constante*) creșterea entropiei sistemului sau micșorarea entalpiei libere, variațiile de entalpie și de volum fiind nule.

Din figura 7.1 se observă că în timp ce H și V variază liniar cu compoziția, la formarea unei soluții binare, *entalpia liberă G se micșorează*, entalpia liberă a soluției fiind întotdeauna mai mică decît aceea calculată aditiv din componenții puri ($\sum x_i G_i^{\circ}$).

Scanned with OKEN Scanner

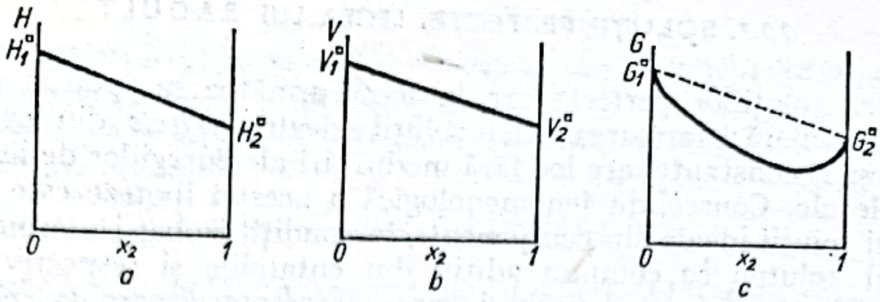


Fig. 7.1. Variația cu compoziția a mărimilor integrale ale unei soluții: *a* — entalpia H; *b* — volumul V; *c* — entalpia liberă G.

Pentru entalpia liberă parțial molară de amestecare, din (7.12, *a*) rezultă:

$$(\partial \Delta^{am}G/\partial n_i)_{T,P} = \Delta^{am}\mu_i(T,\ P,\ x_i) = RT \ln x_i, \qquad (7.13)$$

$\Delta^{vm}\mu_i$ reprezintă variația potențialului chimic al componentului i când un mol din acesta este introdus într-un volum foarte mare de soluție (v. § 5.6), la T și P constante:

$$\Delta^{am}\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i(T,\ P,\ x_i) - \mu_i^\square(T,\ P), \qquad (7.14)$$

unde $\mu_i^\square(T, P)$ se referă la componentul pur.

Deci, potențialul chimic μ_i este:

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^\square(T,\ P) + RT \ln x_i. \qquad (7.15)$$

Condiția necesară și suficientă de idealitate pentru o soluție perfectă este valabilitatea ecuației (7.15) pentru toți componenții soluției. Condițiile: $H^E = 0$ (ec. 7.8) și $V^E = 0$ (ec. 7.9), precum și alte condiții implicite referitoare la capacități calorice ($C_p^E = 0$), coeficienți de dilatare ($\alpha^E = 0$) și de compresibilitate ($\chi^E = 0$), pot fi deduse din ecuația (7.15) prin derivare în funcție de temperatură sau de presiune (vezi la soluții reale § 7.2).

La soluțiile perfecte nu se utilizează denumirile de „solvent" și „substanță dizolvată", toți componenții soluției fiind echivalenți.

Dacă soluția e un amestec de gaze perfecte și se înlocuiește x_i din ecuația (7.15) cu $x_i = P_i/P$ (P_i — presiunea parțială, P — presiunea totală) se obține:

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^\square(T,\ P) - RT \ln P + RT \ln P_i. \qquad (7.16)$$

Dar P fiind constant, se poate scrie:

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^{op}(T,\ P) + RT \ln P_i, \qquad (7.17, a)$$

sau la presiuni mari:

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^{of}(T,\ P) + RT \ln f_i \qquad (7.17, b)$$

μ_i^{op} și μ_i^{of} reprezintă potențialele chimice la presiunea parțială $P_i = 1$ atm și respectiv la fugacitatea $f_i = 1$ atm. Este importantă semnificația potențialului standard $\mu_i^p(T, P)$. Astfel, $\mu_i^\square(T, P) = \mu_i^\square(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln P$. Introducînd în (7.16) și ținînd seama de ec. (7.17, *a*) se obține:

$$\mu_i^p(T,\ P,\ P_i = 1 \text{ atm}) = \mu_i^\square(T,\ P = 1 \text{ atm}),$$

$\mu_i^\square(T,\ P = 1 \text{ atm})$ este un potențial chimic standard care are un rol foarte important în calculele de echilibru chimic (v. § 12.1).

Scanned with OKEN Scanner

Condițiile de idealitate ale soluțiilor pot fi exprimate și cu ajutorul legii empirice a lui Raoult:

$$p_i/p_i^{\square} = x_i, \tag{7.18, a}$$

unde p_i este presiunea de vapori a componentului i în soluție, iar $p_i^{\square}$ — cea a componentului pur. Din ecuația (7.15) se poate demonstra *legea lui* Raoult pe baza egalității potențialelor chimice în soluție și în faza de vapori, conform condiției generale de echilibru între faze (ec. 5.60):

$$\mu_i(l) = \mu_i(v). \tag{7.19}$$

Vaporii se pot considera un amestec de gaze ideale și se poate scrie (v. ec. (7.17, *a*)):

$$\mu_i(sol) = \mu_i^{op} + RT \ln p_i. \tag{7.19, a}$$

Dar aceeași relație se aplică și cînd componentul i este în stare pură:

$$\mu_i^{\square}(1) = \mu_i^{op} + RT \ln p_i^{\square}. \tag{7.19, b}$$

Cînd introducem 1 mol de component i pur în soluție, variația potențialului chimic este deci:

$$\mu_i - \mu_i^{\square} = RT \ln (p_i/p_i^{\square}). \tag{7.19, c}$$

Comparînd ecuația (7.19, *c*) cu (7.15) se regăsește *legea lui* Raoult. Deci ecuația (7.15) satisface *legea lui* Raoult. Această concordanță provine din alegerea stării standard $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^{\square}(T, P)$, iar idealitatea definită prin această condiție se mai numește *idealitate după legea lui* Raoult.

Pentru o soluție binară, cu indicele 1 pentru solvent, *legea lui* Raoult devine $p_1 = p_1^{\square}(1 - x_2)$, de unde, notînd cu Δp_1 diferența $(p_1^{\square} - p_1)$ dintre presiunile de vapori ale solventului în stare pură și în soluție:

$$(p_1^{\square} - p_1)/p_1^{\square} = \Delta p_1/p_1^{\square} = x_2, \tag{7.20}$$

așa încît $\Delta p_1/p_1^{\square}$, scăderea relativă a presiunii de vapori nu depinde de natura componenților sau de temperatură, ci numai de x_2. Dacă substanța dizolvată este mult mai puțin volatilă decît solventul ($p_2 \ll p_1^{\square}$), presiunea de vapori a soluției p, devine egală cu presiunea de vapori p_1 a solventului deasupra soluției dată de relația (7.18).

Cînd soluția conține mai multe substanțe dizolvate, scăderea relativă a presiunii de vapori este:

$$\Delta p_1/p_1^{\square} = \Sigma\, x_i \qquad i > 1. \tag{7.20, a}$$

La presiuni mari sau chiar la presiuni moderate dar în apropierea punctului critic, este uneori necesar ca presiunile parțiale să fie înlocuite cu fugacități, iar *ecuația lui* Raoult (7.18, *a*) devine:

$$f_i = f_i^{\square} x_i. \tag{7.18, b}$$

7.1.2. SOLUȚII IDEALE DILUATE. LEGEA LUI HENRY

Un alt model de soluție ideală este *soluția ideală diluată*, în care unul din componenți, solventul, are fracția molară $x_1 \to 1$, iar ceilalți componenți sînt substanțele dizolvate (componenții $i \neq 1$), cu fracțiile molare $x_i \to 0$.

Scanned with OKEN Scanner

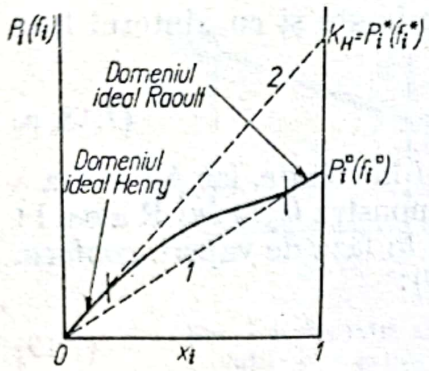


Fig. 7.2. Domeniile unde se respectă *legea lui* R a o u l t și *legea lui* H e n r y.

De obicei acest model se aplică la soluții care au abateri de la modelul soluțiilor perfecte. La aceste soluții, solventul respectă *legea lui* R a o u l t, deoarece în domeniile $x_i \to 1$ este respectată în orice soluție (v. fig. 7.2). Deci, potențialul chimic al solventului verifică ecuația (7.15). Dar pentru substanțele dizolvate, care în domeniul $x_i \to 0$ au abateri mari de la *legea lui* R a o u l t, se alege un alt criteriu de idealitate, respectiv *legea lui* H e n r y, care va fi expusă mai departe.

În figura 7.2. dreapta punctată *1* reprezintă presiunea de vapori ideală a unui component i dintr-o soluție descrisă de *legea lui* R a o u l t, $p_i = p_i^\square \cdot x_i$. Linia plină reprezintă presiunea de vapori reală, care în acest caz are abateri pozitive de la *legea lui* R a o u l t. În general, aceste abateri, fie pozitive, fie negative, cresc cu scăderea fracției molare x_i, dar există întotdeauna un domeniu de aplicabilitate a *legii lui* R a o u l t, respectiv cînd $x_i \to 1$.

Se observă de asemenea că la diluții foarte mari, cînd $x_i \to 0$, există un alt domeniu de dependență liniară a presiunii de vapori în funcție de x_i, care poate fi exprimat de ecuația:

$$p_i = K_H x_i, \tag{7.21}$$

unde K_H este *constanta lui* H e n r y. De remarcat că cele două constante de proporționalitate care figurează în ecuațiile (7.18) și (7.21) au semnificații diferite: în *relația lui* R a o u l t, constanta $p_i^\square$ (sau $f_i^\square$ în ecuația 7.18, *a*) are un sens fizic evident, fiind chiar presiunea de vapori (sau fugacitatea) componentului i în stare pură, pe cînd *constanta lui* H e n r y are semnificația unei presiuni de vapori ipotetice, $K_H = p_i^*$ (sau $K_H = f_i^*$), rezultată din extrapolarea la $x_i = 1$ a *ecuației lui* H e n r y (v. dreapta punctată, *2*). Evident, dacă pentru componentul i se aplică *legea lui* R a o u l t în tot intervalul de concentrații, atunci $K_H = p_i^\square$, iar ecuațiile (7.18) și (7.21) devin identice.

Deoarece în ecuația (7.21) apare o dependență liniară între p_i și x_i (la fel ca și în *legea lui* R a o u l t), rezultă că poate fi găsită o ecuație $\mu_i = f(x_i)$ de tipul ecuației generale (7.15), care să fie în concordanță cu *legea lui* H e n r y. Astfel, notîndu-se cu μ_i^* — potențialul standard (v. ec. 7.15), se poate scrie:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \tag{7.22}$$

unde μ_i^* este un potențial chimic standard normat la $x_i = 1$ după *legea lui* H e n r y și corespunde presiunii de vapori ipotetice $p_i^* = K_H$ (v. fig. 7.2). Semnificația lui μ_i^* rezultă din raționamentul următor: pentru potențialul chimic al componentului pur $\mu_i^\square$ și potențialul chimic convențional μ_i^* se pot scrie următoarele ecuații (v. ecuațiile 7.19 și 7.19, *a*):

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^*(v) = \mu_i^{op} + RT \ln K_H, \tag{7.23}$$

$$\mu_i^\square(l) = \mu_i^\square(v) = \mu_i^{op} + RT \ln p_i^\square, \tag{7.24}$$

rezultă următoarea ecuație de corelare între cele două potențiale standard $\mu_i^\square$ și μ_i^*:

$$\mu_i^* = \mu_i^\square + RT \ln (K_H / p_i^\square). \tag{7.25}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru soluții foarte diluate, fracțiile molare sînt proporționale cu molalitățile m și cu molaritățile c. Efectuînd înlocuirile corespunzătoare în ecuația (7.22), după relațiile (7.4) și (7.5), se obține:

$$\mu_i = \mu_i^m + RT \ln m, \tag{7.26}$$

$$\mu_i = \mu_i^c + RT \ln c, \tag{7.27}$$

în care noile potențiale standard μ_i^m și μ_i^c reprezintă potențialul chimic al componentului i la $m = 1$ sau $c = 1$ într-o soluție ideală ipotetică, în care componentul i respectă *legea lui* H e n r y la aceste compoziții.

Relațiile (7.22), (7.26) și (7.27) reprezintă ecuații de definire a comportării ideale *după legea lui* H e n r y. Faptul că în aceste ecuații potențialele standard se referă la stări „ipotetice", nu limitează cu nimic utilizarea lor în calculele termodinamice.

Mai trebuie menționată următoarea deosebire esențială între soluțiile ideal diluate și soluțiile perfecte: la formarea soluțiilor foarte diluate (dacă ele nu sînt în același timp și soluții perfecte) condițiile $\Delta^{am}H = 0$ și $\Delta^{am}V = 0$ (v. ec. 7.8 și 7.9) nu mai sînt respectate. De exemplu, la introducerea unui mol de substanță i într-un volum de soluție foarte diluată, $\Delta^{am}\overline{H}_i$ nu este nul, ci este egal cu H_i^∞ (căldura de amestecare limită, § 3.3); $\Delta^{am}\overline{H}_i$ rămîne constant pe domeniul de concentrații în care se respectă *legea lui* H e n r y. Deci, spre deosebire de soluțiile perfecte, la formarea soluțiilor ideal diluate pot avea loc modificări ale forțelor de interacțiune dintre molecule.

7.2. SOLUȚII REALE

Tratarea termodinamică a *soluțiilor reale* se poate face fie pe baza activității termodinamice (introdusă de L e w i s), fie prin funcții de exces (S c a t c h a r d, 1931), fie prin introducerea coeficientului osmotic (B j e r r u m și G u g g e n h e i m).

7.2.1. ACTIVITATEA TERMODINAMICĂ

Relația (7.7) $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$ este ecuația de definire a soluțiilor ideale, care, prin alegerea potențialului standard $\mu_i^\circ(T, P)$ adecvat, satisface fie *legea lui* R a o u l t (ec. (7.18) și (7.20)), fie *legea lui* H e n r y (ecuațiile (7.22), (7.26), (7.27)). Pentru soluții reale, ecuațiile (7.7), (7.22), (7.26) și (7.27) rămîn valabile într-o formă corectată, în care concentrațiile x_i, c sau m sînt înlocuite cu o funcție $a_i(T, P, x_i)$ — *activitate termodinamică*, funcție de temperatură, presiune și compoziție. Ecuația (7.7) devine:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i\,(T, P, x_i)_i \tag{7.28}$$

unde μ_i° este *potențialul chimic standard*, cu aceeași semnificație ca și în ec. (7.7), iar $a_i\,(T, P, x_i)$ este o activitate termodinamică generalizată, care capătă semnificații diferite în funcție de condițiile de normare a potențialului standard $\mu_i^\circ(T, P)$. Așa cum s-a arătat la soluții ideale (§ 7.1), potențialul standard poate fi ales fie *după legea lui* R a o u l t, fie *după legea lui* H e n r y. În primul caz ecuația potențialului chimic este:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\square(T, P) + RT \ln a_i^x(T, P, x_i), \tag{7.29, a}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\mu_i^{\square}$ are aceeași semnificație ca în ec. (7.15). Indicele superior x arată că activitatea termodinamică înlocuiește fracția molară în expresia potențialului chimic.

Raportul dintre activitate și fracția molară se numește *coeficient de activitate*

$$\gamma_i^x(T, P, x_i) = a_i^x(T, P, x_i)/x_i. \tag{7.30}$$

Ecuația (7.29, *a*) echivalează deci cu:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\square}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^x(T, P, x_i). \tag{7.29, b}$$

Coeficientul de activitate γ_i^x caracterizează abaterea soluției de la comportarea ideală. Dacă $a_i^x > x_i$, deci $\gamma_i^x > 1$, se consideră că soluția are abateri pozitive de la comportarea ideală, iar dacă $a_i^x < x_i$ și $\gamma_i^x < 1$, are abateri negative. La soluții ideale, $a_i^x = x_i$, $\gamma_i^x = 1$ și este valabilă ecuația (7.15).

Comparînd relația (7.19, *c*) $\mu_i = \mu_i^{\square} + RT \ln (p_i/p_i^{\square})$ cu ecuația (7.29, *a*) se obține:

$$p_i/p_i^{\square} = a_i^x, \tag{7.31}$$

respectiv *legea lui* Raoult *pentru soluții reale*. Ecuația (7.31) permite evaluarea activităților termodinamice din valorile experimentale ale presiunilor de vapori (v. § 8.1.). Dar, din ec. (7.29) se pot deduce o serie de alte ecuații, care exprimă proprietățile soluțiilor (temperaturi de fierbere și solidificare, presiuni osmotice etc.) în funcție de activitățile termodinamice ale componenților. Așa cum se va arăta în capitolul 8, *fiecare din aceste ecuații permite evaluarea activității termodinamice din măsurarea experimentală a proprietății respective*. Pe de altă parte, dacă se *determină activitatea termodinamică pe baza unei proprietăți, se pot calcula toate celelalte proprietăți termodinamice*, ceea ce constituie principalul merit al *metodei lui* Lewis.

Curba 2 din figura 7.3 reprezintă dependența $a_i^x = f(x_i)$, în ipoteza unor abateri negative de la comportarea ideală, normată după *legea lui* Raoult, iar linia 1 reprezintă comportarea ideală, cînd $a_i^x = x_i$. În domeniul fracțiilor molare x_i mici, există o porțiune liniară, cînd abaterea este maximă și γ_i este constant, avînd valoarea:

$$\gamma_i^{\infty} = \lim (a_i^x/x_i), \qquad x_i \to 0. \tag{7.32}$$

Coeficientul de activitate limită γ_i^{∞} poate fi evaluat grafic cu ajutorul dreptei 3 — tangentă în origine la curba 2.

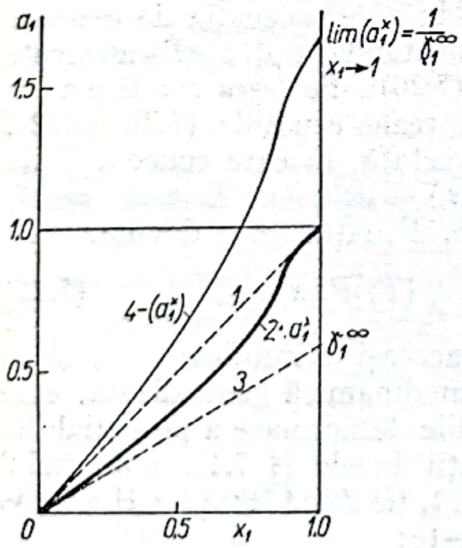


Fig. 7.3. Soluție reală cu abateri negative de la *legea lui* Raoult.

Activitatea termodinamică poate fi dedusă și *după legea lui* Henry, caz în care potențialul chimic μ_i este dat de ecuația:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln (a_i^x) = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln (\gamma_i^x), \tag{7.33}$$

unde $i \neq 1$ și se referă la substanța dizolvată, activitatea (a_i^x) este alta decît activitatea a_i^x din ec. (7.29), iar coeficientul de activitate (γ_i^x) este definit de relația:

$$(\gamma_i^x) = (a_i^x)/x_i. \tag{7.34}$$

Potențialul chimic standard μ_i^* are aceeași semnificație ca și în ec. (7.25), respectiv:

$$\mu_i^* = \mu_i^{\square} + RT \ln (K_H/p_i^{\square}), \tag{7.35}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau într-o formă mai generală:

$$\mu_i^* = \lim_{x_i \to 0} (\mu_i - RT \ln x_i). \tag{7.36}$$

După această stare de referință, componentul i are o comportare ideală la diluții foarte mari, cînd $x_i \to 0$; în acest caz $(a_i^x) \to x_i$ și $(\gamma_i^x) \to 1$.

Ca și $\mu_i^\square$ și μ_i^*, valorile (a_i^x) și a_i^x nu sînt independente, ci ele sînt corelate. Ecuația (7.33) poate fi scrisă sub forma:

$$\mu_i = \mu_i^\square + RT \ln (K_H/p_i^\square) + RT \ln (a_i^x). \tag{7.37}$$

Dar potențialul chimic al componentului i este același, indiferent de starea standard aleasă. Din egalarea ecuațiilor (7.29) și (7.37) se obține:

$$a_i^x/(a_i^x) = \gamma_i^x/(\gamma_i^x) = K_H/p_i^\square. \tag{7.38}$$

Din ec. (7.38) se deduce:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \to 0} [\gamma_i^x/(\gamma_i^x)] = K_H/p_i^\square, \tag{7.39}$$

deoarece cînd $x_i \to 0$, $\gamma_i^x = \gamma_i^\infty$ și $(\gamma_i^x) = 1$. Se obține astfel o ecuație suplimentară de corelare între $\mu_i^\square$ și μ_i^* (v. și fig. 7.4):

$$\mu_i^* = \mu_i^\square + RT \ln \gamma_i^\infty. \tag{7.40}$$

Din ecuația (7.38) se remarcă următoarele: dacă $a_i^x < x_i$, atunci $(a_i^x) > x_i$, iar $(\gamma_i^x) > 1$ (v. curba 4 din fig. 7.3), iar cînd abaterile de la idealitate, normate după *legea lui* R a o u l t, sînt pozitive, cele normate după *legea lui* H e n r y sînt negative (v. și fig. 7.2).

Din ecuațiile (7.38) și (7.39) se obține relația:

$$a_i^x/(a_i^x) = \gamma_i^x/(\gamma_i^x) = \gamma_i^\infty. \tag{7.41}$$

Cu ajutorul relației (7.41) se pot recalcula — prin γ_i^∞, care pot fi determinați direct experimental, de exemplu prin metoda cromatografică [28] — valorile a_i^x și (a_i^x) una din alta, fără a face apel la *constanta lui* H e n r y.

Înlocuind în ecuația (7.38) $a_i^x = p_i/p_i^\square$ se obține *ecuația lui* H e n r y *pentru soluții reale*:

$$p_i = K_H (a_i^x), \tag{7.42}$$

care la $x_i \to 0$ devine egală cu ecuația (7.21) $p_i = K_H x_i$. Din ecuația (7.42) se poate calcula activitatea termodinamică (a_i^x), la fel ca și din alte proprietăți ale soluțiilor (*f.e.m.*, legea de distribuție etc.).

Activitatea termodinamică se poate defini și prin intermediul molalității m_i sau molarității c_i:

$$\mu_i = \mu_i^m + RT \ln a_i^m, \tag{7.43}$$

$$\mu_i = \mu_i^c + RT \ln a_i^c. \tag{7.44}$$

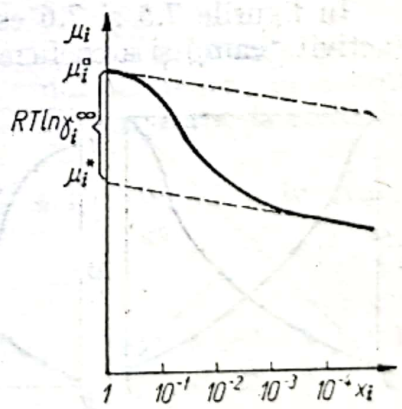


Fig. 7.4. Potențialele chimice standard $\mu_i^\square$ și μ_i^* la o soluție binară cu abateri negative de la idealitate.

Coeficienţii de activitate şi potenţialele chimice standard sînt:

$$\gamma_i^m = a_i^m/m_i, \tag{7.45}$$

$$\gamma_i^c = a_i^c/c_i, \tag{7.46}$$

$$\mu_i^m = \lim_{m_i \to 0} (\mu_i - RT \ln m_i), \tag{7.47}$$

$$\mu_i^c = \lim_{c_i \to 0} (\mu_i - RT \ln c_i), \tag{7.48}$$

unde μ_i^m şi μ_i^c reprezintă potenţialele chimice ale unor soluţii ipotetice ideale, de molalitate 1, respectiv de molaritate 1 (v. şi ec. (7.26) şi (7.27)).

Între coeficienţii de activitate sînt valabile relaţiile:

$$\gamma_i^m/(\gamma_i^x) = 1 - \sum x_i \qquad (i \neq 1), \tag{7.49}$$

şi

$$\gamma_i^c/(\gamma_i^x) = (\rho_0/\rho M_1)[M_1 + \sum x_i(M_i - M_1)] \tag{7.50}$$

unde ρ_0 este densitatea solventului, iar ρ — a soluţiei.

Relaţiile (7.49) şi (7.50) pot fi uşor demonstrate pornindu-se de la ecuaţiile de corelare a concentraţiilor (7.3)—(7.5).

La diluţii mari ($x_1 \to 1$) cei trei coeficienţi de activitate devin egali:

$$(\gamma_i^x) = \gamma_i^m = \gamma_i^c, \qquad x_1 \longrightarrow 1, \tag{7.51}$$

(γ_i^x) se numeşte *coeficient de activitate raţional*, γ_i^m — *coeficient de activitate molal*, iar γ_i^c — *coeficient de activitate molar*.

Mai sus s-a discutat despre potenţialele chimice standard ale componenţilor soluţiei. Pentru caracterizarea globală a soluţiei se utilizează două sisteme de stări de referinţă: în sistemul de stări de referinţă *simetric*, starea standard este definită după *legea lui* Raoult pentru toţi componenţii sistemului, iar în sistemul de referinţă *asimetric*, starea standard a solventului este definită după *legea lui* Raoult, pe cînd pentru substanţele dizolvate, starea standard se defineşte după *legea lui* Henry.

Deci, în *sistemul simetric* soluţia ideală de referinţă este o *soluţie perfectă* (v. § 7.1.1), pe cînd în *sistemul asimetric*, soluţia de referinţă este o *soluţie ideală diluată* (v. § 7.1.2). La soluţii omodinamice se utilizează de obicei (dar nu exhaustiv) sistemul de referinţă simetric, iar la cele eterodinamice, sistemul asimetric.

În figurile 7.5 şi 7.6 este reprezentată variaţia activităţii termodinamice (activitatea a_i) şi a coeficientului de activitate γ_i în funcţie de fracţia molară,

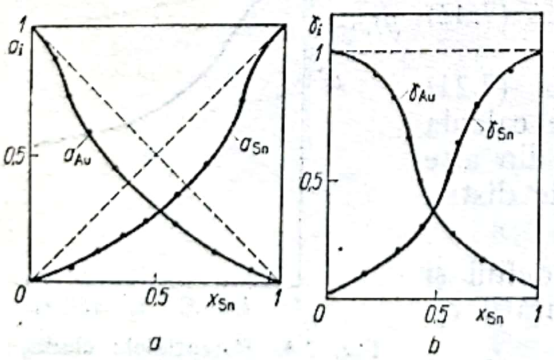


Fig. 7.5. Dependenţa de compoziţie a activităţilor a_i (*a*) şi coeficienţilor de activitate γ_i (*b*), în sistemul Cd-Pb la 500°C.

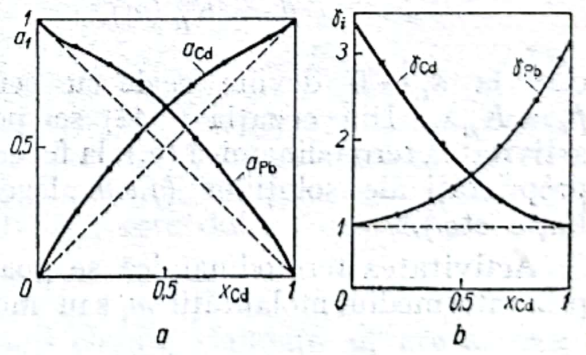


Fig. 7.6. Dependenţa de compoziţie a activităţilor a_i (*a*) şi coeficienţilor de activitate γ_i (*b*), în soluţia solidă Au-Sn la 500°C.

Scanned with OKEN Scanner

pentru două sisteme simetrice. Pe diagramele a-x diagonala punctată reprezintă comportarea unei soluții ideale. Dacă sistemul are abateri pozitive de la comportarea ideală (de exemplu sistemul Cd-Pb), punctele experimentale se găsesc deasupra diagonalei, iar cînd sînt abateri negative (de exemplu sistemul Au-Sn) — dedesubtul diagonalei. Pe diagramele γ-x comportarea ideală este reprezentată de linia punctată $\gamma = 1$.

În figura 7.7. [100] sînt reprezentate variațiile γ-x în soluția de apă + azotat de amoniu, în sistemul de referință asimetric. Se observă că la diluție infinită a azotatului de amoniu dizolvat în apă, ambele curbe γ_1-x și γ_2-x tind către 1.

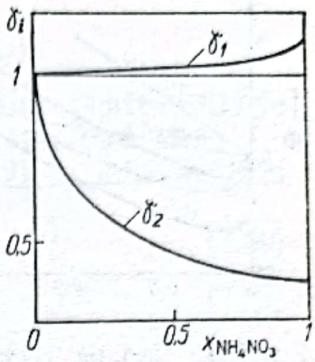


Fig. 7.7. Variația coeficienților de activitate cu compoziția în soluția apă-azotat de amoniu. Component 1 — H_2O; component 2 — NH_4NO_3. Activitatea NH_4NO_3 este normată în sistemul asimetric.

7.2.1.1. Coeficientul osmotic

Pentru a caracteriza comportarea termodinamică a solventului se utilizează adesea, în locul coeficienților de activitate, *coeficientul osmotic* Φ introdus de Bjerrum și Guggenheim. Coeficientul osmotic Φ caracterizează presiunea osmotică a soluțiilor reale (v. § 8.3), ceea ce explică originea acestei denumiri, dar el are o valabilitate generală, putînd fi extins la studiul tuturor proprietăților soluțiilor.

Se scrie potențialul chimic al solventului sub forma:

$$\mu_1 = \mu_1^{\square} + \Phi RT \ln x_1, \tag{7.52}$$

unde Φ are semnificația unei corecții făcută la ecuația soluțiilor ideale (v. ec. (7.15)). Comparînd cu ecuația (7.29, *b*) se obține:

$$\Phi \ln x_1 = \ln x_1 \gamma_1^x \tag{7.53}$$

sau:

$$\Phi = 1 + (\ln \gamma_1^x)/\ln x_1. \tag{7.54}$$

Prin introducerea coeficientului osmotic, asemănarea formală pentru multe dintre ecuațiile soluțiilor reale și ideale nu se mai păstrează; în schimb coeficientul osmotic este mult mai sensibil decît cel de activitate, la abaterile foarte mici de la comportarea ideală.

Pentru soluțiile foarte diluate, coeficientul de activitate al solventului respectă relația: [93]

$$\ln \gamma_i^x = \alpha x_2^{\lambda}. \tag{7.55}$$

Din ec. (7.54), înlocuind $\ln x_1 \approx \ln (1 - x_2) \approx - x_2$, obținem pentru coeficientul osmotic expresia:

$$1 - \Phi = - (\ln \gamma_1^x)/\ln x_1 \approx \alpha x_2^{\lambda - 1}, \tag{7.56}$$

de unde rezultă:

$$\partial(1 - \Phi)/\partial x_2 = \alpha(\lambda - 1)\, x_2^{\lambda - 2}. \tag{7.57}$$

Scanned with OKEN Scanner

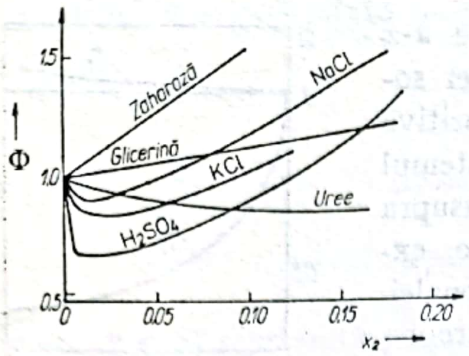


Fig. 7.8. Variația coeficientului osmotic cu concentrația substanței dizolvate. Pentru electroliți, fracția molară x_2 s-a calculat în ipoteza unei disocieri totale ($x_2 = x_{anion} + x_{cation}$).

Coeficientul osmotic tinde către 1 la $x_2 \to 0$; urmează că $\lambda > 1$. Din ec. (7.57) rezultă că:

$$\lim_{x_2 \to 0} \frac{\partial(1-\Phi)}{\partial x_2} = \begin{cases} 0, \text{ dacă } \lambda > 2 & (a) \\ const. \neq 0, \text{ dacă } \lambda = 2 & (b) \\ \infty, \text{ dacă } \lambda < 2 & (c) \end{cases} \tag{7.58}$$

În figura 7.8 este redată variația coeficientului osmotic cu concentrația substanței dizolvate, pentru diferite soluții apoase [93]. Electroliții tari, de exemplu NaCl, KCl și H_2SO_4, se găsesc în cazul (*c*), iar neelectroliții (zahăr, glicerină) în cazurile (*a*) și (*b*).

7.2.1.2. Activitatea termodinamică în soluții de electroliți

Pentru *caracterizarea termodinamică a soluțiilor formate dintr-un dielectric (solventul) și unul sau mai mulți electroliți dizolvați*, se alege sistemul de referință asimetric, acestea fiind soluții tipic eterodinamice. La electroliții tari, care sînt considerați complet disociați în soluții apoase, L e w i s [82] a arătat că *activitatea termodinamică* a substanței dizolvate $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ este:

$$a_2 = (a_A)^{\nu_+} \cdot (a_B)^{\nu_-} = (a_\pm)^\nu, \tag{7.59}$$

unde $a_\pm$ este activitatea ionică medie și $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

De exemplu, în soluții apoase de KCl, $a_\pm = a_2^{1/2}$. Pentru electroliți monomonovalenți ca și pentru cei plurivalenți dar simetrici (de exemplu $MgSO_4$), molalitatea medie ($m_\pm$) și coeficientul de activitate mediu ($\gamma_\pm$) sînt:

$$m_\pm = m \qquad \text{și} \qquad \gamma_\pm = a_\pm / m.$$

Pentru electroliți nesimetrici trebuie însă introduse unele modificări în definirea molalității medii și a coeficientului de activitate mediu. Dacă luăm ca exemplu $BaCl_2$ în apă, activitatea a_2 este definită de ecuația:

$$a_2 = (a_+)\,(a_-)\,(a_-) = a_+ (a_-)^2,$$

iar activitatea ionică medie va fi:

$$a_\pm = [(a_+)\,(a_-)^2]^{1/3} = a_2^{1/3}.$$

Într-o soluție foarte diluată de $BaCl_2$ în care coeficientul de activitate este egal cu 1, activitățile ionice vor fi:

$$a_+ = m_+ = m \qquad \text{și} \qquad a_- = m_- = 2m,$$

iar activitatea ionică medie devine:

$$a_\pm = [(m)\,(2m)^2]^{1/3} = (4)^{1/3} \cdot m.$$

La fel se poate defini o molalitate medie $m_\pm$ în aceeași soluție:

$$m_\pm = [(m)\,(2m)^2]^{1/3} = (4)^{1/3} \cdot m.$$

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de activitate este definit de relația:

$$\gamma_\pm = a_\pm/m_\pm \qquad \text{sau} \qquad \gamma_\pm = a_\pm/(4^{1/3} \cdot m).$$

Dacă s-ar alege ecuația de definire $\gamma_\pm = a_\pm/m$, se obține pentru diluție infinită $\gamma_\pm = 4^{1/3}$ și nu $\gamma_\pm = 1$, ceea ce contravine stării standard alese.

Pentru un electrolit $A_{\nu+}\, B_{\nu-}$, în afară de ecuația (7.59) se pot scrie deci ecuațiile:

$$m_\pm = [(\nu_+ m)^{\nu+} \cdot (\nu\, m)^{\nu-}]^{1/\nu} = m[(\nu_+)^{\nu+} \cdot (\nu_-)^{\nu-}]^{1/\nu} \tag{7.60}$$

$$\gamma_\pm = a_\pm/m_\pm = [(\gamma_+)^{\nu+} \cdot (\gamma_-)^{\nu-}]^{1/\nu}, \tag{7.61}$$

care definesc molalitatea medie și respectiv *coeficientul de activitate mediu*.

De exemplu, pentru $AlCl_3$ în apă,

$$m_\pm = 3^{3/4} \cdot m \quad \text{și} \quad \gamma_\pm = \sqrt[4]{\gamma_{Cl^-}^3 \cdot \gamma_{Al^{3+}}}.$$

Coeficientul de activitate mediu $\gamma_\pm$ este exprimat și de cunoscuta *relație* D e b y e - H ü c k e l, care în soluții apoase și la 25°C este:

$$\ln \gamma_\pm = -0{,}511\, |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{J}, \tag{7.62}$$

unde J este forța ionică (tăria ionică), definită de ecuația:

$$J = 1/2 \sum m_i Z_i^2. \tag{7.63}$$

Factorul 1/2 a fost introdus pentru ca la electroliții mono-monovalenți, J să devină egal cu m. În relațiile (7.62), (7.63) Z reprezintă sarcina ionică.

7.2.2. FUNCȚII TERMODINAMICE DE EXCES

Un alt mod de exprimare a abaterilor soluțiilor de la comportarea ideală este utilizarea *funcțiilor termodinamice de exces* (S c a t c h a r d). În cele ce urmează vom defini funcțiile termodinamice de exces numai pe baza sistemului de referință simetric.

Dacă Y este o proprietate termodinamică generală, funcția de exces Y^E este definită de relația:

$$Y^E = Y - Y^{id} = \Delta^{am} Y - \Delta^{am} Y^{id}. \tag{7.64}$$

Conform relațiilor (7.29) și (7.15):

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\square}(T, P) + RT \ln a_i^x = \mu_i^{\square}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^x \quad \text{și}$$

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{\square} + RT \ln x_i.$$

Diferența dintre potențialul chimic real și cel ideal se numește *potențial chimic de exces*:

$$\mu_i^E(T, P, x_i) = \mu_i(T, P, x_i) - \mu_i^{id}(T, P, x_i) = RT \ln \gamma_i^x(T, P, x_i). \tag{7.65}$$

Se observă că pentru abateri pozitive de la idealitate ($\gamma_i^x > 1$), $\mu_i^E > 0$ și respectiv pentru abateri negative ($\gamma_i^x < 1$), $\mu_i^E < 0$. Potențialul chimic de exces se poate calcula prin expresia:

$$\mu_i^E = \Delta^{am} \mu_i - \Delta^{am} \mu_i^{id}, \tag{7.65, a}$$

unde $\Delta^{am}\mu_i$ este variația reală a potențialului chimic ($RT \ln a_i^x$), accesibilă măsurătorilor experimentale, iar

$\Delta^{am}\mu_i^{id} = RT \ln x_i$ este dat de ec. (7.15).

Scanned with OKEN Scanner

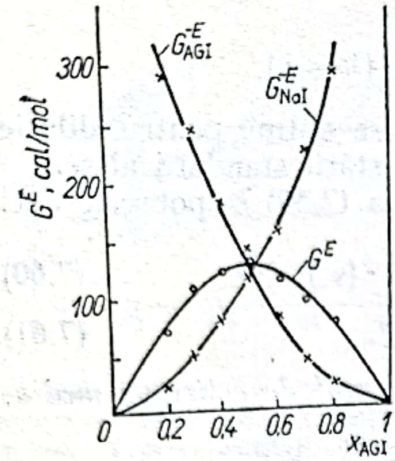


Fig. 7.9. Entalpiile libere de exces parțial molare (x) și integrală (o) în sistemul topit AgI-NaI

Entalpia liberă integrală de exces este:

$$G^E(T, P, x_i) = \sum x_i \mu_i^E(T, P, x_i) \qquad (7.66)$$

În figura 7.9 se prezintă funcțiile termodinamice μ_i^E și G_i^E în sistemul topit NaI-AgI [138].

Entropia parțial molară de exces se definește astfel:

$$\bar{S}^E(T, P, x) = \bar{S} - \bar{S}^{id} = \Delta^{am}\bar{S} - \Delta^{am}\bar{S}^{id}, \qquad (7.67)$$

unde $\Delta^{am}\bar{S}_i^{id}$ este entropia de amestecare ideală (v. ec. (7.10, *c*)).

Entropia integrală de exces este:

$$S^E(T, P, x_i) = \sum x_i S_i^E = S - S^{id} = \Delta^{am}S - \Delta^{am}S^{id}, \qquad (7.68)$$

unde (v. ec. (7.10, *b*)):

$$\Delta^{am}S^{id}(T, P, x_i) = -R \sum x_i \ln x_i.$$

Entalpia parțial molară de exces este dată de relația:

$$\bar{H}_i^E(T, P, x_i) = \bar{H}_i - H_i^0, \qquad (7.69)$$

iar *entalpia integrală de exces*:

$$H^E(T, P, x_i) = \sum x_i \cdot \bar{H}_i^E(T, P, x_i). \qquad (7.70)$$

La soluții ideale $\Delta^{am}H^{id} = 0$ (v. ec. 7,8, *c*) și deci la soluții reale $\overline{H_i^E}$ este chiar entalpia parțial molară de amestecare, $H^E = \Delta^{am}H$.

Între funcțiile termodinamice de exces există relațiile:

$$\mu_i^E(T, P, x_i) = \bar{H}_i^E(T, P, x_i) - T\bar{S}_i^E(T, P, x_i), \qquad (7.71)$$

$$G^E(T, P, x_i) = H^E(T, P, x_i) - TS^E(T, P, x_i). \qquad (7.72)$$

Volumul parțial molar de exces este:

$$\bar{V}_i^E(T, P, x_i) = \bar{V}_i - \bar{V}_i^{id} \quad (7.73), \quad \text{unde} \quad \bar{V}_i^{id} = V_i^0, \qquad (7.73, a)$$

V_i^0 fiind volumul molar al componentului pur.

Ținînd cont că $V^{id} = \sum x_i V_i^0$, *volumul integral de exces* va fi:

$$V^E(T, P, x_i) = \sum x_i \bar{V}_i^E = V - V^{id} = \Delta^{am}V. \qquad (7.74)$$

Deoarece la soluții ideale $\Delta^{am}V^{id} = 0$ (ec. 7.9, *c*), la soluții reale volumul de exces este egal cu variația de volum la amestecare ($\Delta^{am}V$).

Definirea proprietăților termodinamice de exces se face, de asemenea, prin coeficienții de activitate γ_i^x și variația lor cu temperatura și cu presiunea, pe baza relațiilor (7.75) ÷ (7.80):

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i^x, \qquad (7.75)$$

$$S^E = -(\partial G^E/\partial T)_P = -R \sum x_i \ln \gamma_i^x - RT \sum x_i (\partial \ln \gamma_i^x/\partial T)_P, \qquad (7.76)$$

$$H^E = -RT^2 \sum x_i (\partial \ln \gamma_i^x/\partial T)_P, \qquad (7.77)$$

$$V^E = (\partial G^E/\partial P)_T = RT \sum x_i (\partial \ln \gamma_i^x/\partial P)_T, \qquad (7.78)$$

$$C_P^E = (\partial H^E/\partial T)_P = -2RT \sum x_i (\partial \ln \gamma_i^x/\partial T)_P - RT^2 \sum x_i (\partial^2 \ln \gamma_i^x/\partial T^2)_P, \qquad (7.79)$$

$$\chi_T^E = -(1/V)(\partial V^E/\partial P)_T = -(RT/V) \sum x_i (\partial^2 \ln \gamma_i^x/\partial P^2)_T. \qquad (7.80)$$

Scanned with OKEN Scanner

Funcțiile termodinamice de exces au o semnificație cinetico-moleculară (v. § 20.4) și pot da informații despre cauzele abaterilor de la idealitate. Activitățile termodinamice, a căror semnificație este mai mult formală, au în schimb aplicații directe în calcule de echilibru chimic sau echilibre de fază, unde înlocuiesc concentrațiile.

7.2.3. CALCULUL PROPRIETĂȚILOR DE EXCES DIN ECUAȚIA GIIBBS- DUHEM

Dacă *funcțiile termodinamice de exces* (sau coeficientul de activitate) nu sînt *direct măsurabile*, ele *se pot calcula din valorile experimentale pentru ceilalți componenți ai soluției, prin relația* Gibbs-Duhem. În continuare, vom aplica *ecuația* Gibbs-Duhem la calculul coeficientului de activitate γ_2 din γ_1 cunoscut. Aceeași metodologie poate fi aplicată și la alte funcții termodinamice.

Potențialele chimice ale componenților unei soluții binare sînt:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 \qquad \text{și} \qquad \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \tag{7.81}$$

unde μ_1° și μ_2° sînt potențialele chimice standard și activitățile generalizate.

Potențialele chimice sînt corelate prin *relația* Gibbs-Duhem (v. ec. (1.17, *a*) și (5.57)):

$$x_1 \, \mathrm{d}\mu_1 + x_2 \, \mathrm{d}\mu_2 = 0. \tag{7.82}$$

Dar μ_1°, μ_2° și T fiind constante, din ecuațiile (7.81) și (7.82) rezultă:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln a_1 + x_2 \, \mathrm{d} \ln a_2 = 0. \tag{7.83}$$

Prin integrarea acestei relații se poate calcula a_2 cînd este cunoscut a_1.

Mai des, relația (7.83) se utilizează sub altă formă. Pentru o soluție ideală, această relație devine:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln x_1 + x_2 \, \mathrm{d} \ln x_2 = 0. \tag{7.84}$$

Dacă scădem membru cu membru relația (7.84) din (7.83) se obține:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln(a_1/x_1) + x_2 \, \mathrm{d} \ln(a_2/x_2) = 0,$$

sau

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln \gamma_1 + x_2 \, \mathrm{d} \ln \gamma_2 = 0. \tag{7.85}$$

Prin integrarea ultimei relații de la o stare inițială la o stare finală, se obține:

$$(\ln \gamma_2)_{final} - (\ln \gamma_2)_{inițial} = -\int_{\gamma_1 \, inițial}^{\gamma_1 \, final} \frac{x_1}{1 - x_1} \, \mathrm{d} \ln \gamma_1. \tag{7.86}$$

Relația (7.86) permite calculul lui γ_2 dacă cunoaștem valorile lui γ_1 pe un domeniu larg de concentrații.

Dacă considerăm pentru definirea coeficientului de activitate *convenția simetrică*, starea inițială se poate alege starea de component 2 pur:

$$1 - x_1 = 1; \qquad x_1 = 0; \qquad \gamma_{2\,inițial} = 1; \qquad \log \gamma_{2\,inițial} = 0.$$

Relația (7.86) devine:

$$\ln \gamma_2^x = -\int_{\gamma_1^x(x_1=0)}^{\gamma_1^x} \frac{x_1}{1 - x_1} \, \mathrm{d} \ln \gamma_1^x. \tag{7.87}$$

Integrala se poate calcula ușor pe cale grafică. De exemplu, la sistemul topit Pb-Bi se pot determina direct numai coeficienții de ac-

Scanned with OKEN Scanner

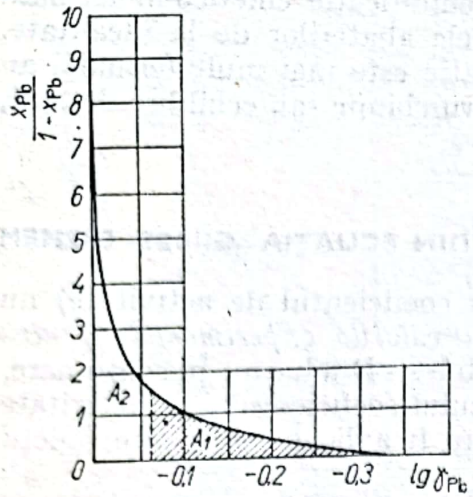


Fig. 7.10. Integrare grafică pentru calculul coeficientului de activitate cu *relația* Gibbs-Duhem, la sistemul Pb-Bi.

tivitate γ_{Pb} prin măsurători de tensiuni electromotoare; coeficienții de activitate γ_{Bi} se calculează indirect, cu ajutorul *relației* Gibbs-Duhem.

Datele necesare pentru construirea reprezentării grafice din figura 7.10 sînt reproduse în tabelul 7.1.

Starea standard pentru Pb s-a ales metalul pur, $\gamma_1 = 1$ (coloana 3 din tabel). Pentru a integra grafic relația (7.87) e necesar să se reprezinte grafic $(1 - x_{Pb})/x_{Pb}$ funcție de $\log \gamma_{Pb}$. Extrapolarea curbei către $x_{Pb} \to 1$ dă valoarea $\log \gamma_{Pb} = -0{,}319$. Ecuația (7.87) se scrie în forma:

$$\log \gamma^x_{Pb} = -\int_{-0,319}^{\log \gamma^x_{Pb}} \frac{1 - x_{Pb}}{x_{Pb}} \, d \log \gamma^x_{Pb} = A_1. \tag{7.88}$$

Tabelul 7.1

Coeficienții de activitate în sistemul Pb-Bi *la* 700°C

x_{Pb}	$\frac{x_{Pb}}{1-x_{Pb}}$	γ_{Pb}	$\log \gamma_{Pb}$	$\log \gamma_{Bi}$	γ^x_{Bi}	(γ^x_{Bi})
0,000	—	1,000	0,000	−0,319	0,480	1
0,100	9,000	0,993	−0,004	−0,284	0,520	1,083
0,200	4,000	0,978	−0,010	−0,239	0,577	1,202
0,300	2,333	0,938	−0,028	−0,187	0,650	1,354
0,400	1,500	0,660	−0,056	−0,136	0,732	1,525
0,500	1,000	0,804	−0,095	−0,089	0,814	1,696
0,600	0,667	0,728	−0,138	−0,053	0,886	1,846
0,700	0,429	0,657	−0,182	−0,029	0,936	1,950
0,800	0,250	0,580	−0,237	−0,012	0,973	2,027
0,900	0,111	0,520	−0,284	−0,004	0,993	2,069
1,000	0,000	0,480	−0,319	0,000	1,000	2,083

Cu cît dispunem de mai multe date experimentale pentru valori mici ale fracției molare x_{Pb}, cu atît extrapolarea se face mai exact.

Cînd $x_1 = 1$, atunci $\log x_1 = 0$. Suprafața hașurată A_1 din figură, reprezintă $\log \gamma_{Bi}$ pentru $x_{Bi} = 0{,}4$ $(x_{Pb} = 0{,}6)$ (raportul $x_{Pb}/x_{Bi} = 1{,}5$).

Tabelul 7.1 dă valorile γ_{Bi} calculate în acest mod. Rezultă deci că topitura Pb-Bi are deviații negative, $\gamma_1 < 1$ și $\gamma_2 < 1$.

Dacă se alege ca sistem de referință *sistemul asimetric*, atunci starea inițială este $x_2 = 0$, $(\gamma_2)_{initial} = 1$ și $x_1 = 1$, iar relația (7.86) devine:

$$\ln (\gamma^x_2) = -\int_{(\gamma^x_1)(x_1=1)}^{(\gamma^x_1)(x_1)} \frac{x_1}{1 - x_1} \, d \ln (\gamma^x_1). \tag{7.89}$$

Pentru sistemul Pb-Bi, considerînd plumbul topit solvent și bismutul topit — substanța dizolvată, (γ^x_2) normat după *legea lui* Henry este:

$$\log (\gamma^x_{Bi}) = -\int_0^{\log \gamma_{Pb}} \frac{x_{Pb}}{1 - x_{Pb}} \, d \log \gamma_{Pb} = -A_2, \tag{7.90}$$

iar (γ^x_{Bi}) astfel calculat este reprodus în ultima coloană a tabelului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.2

Coeficienții Redlich-Kister *pentru unele amestecuri binare*

Sistemul	*T*, K	*Proprietatea*	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
1-Butanol-Metanol	298,15	H^E	569,66	−246,36	79,96	−35,52	17,11	—
		V^E	295,2	−170	77,8	−35,8	—	—
Nitrometan-CCl_4	318,15	H^E	5671	−666	1574	—	—	—
Acetat de etil-2 Propanol	298,15	H^E	7107	414	1018	—	—	—
Benzen-Ciclohexan	298,15	H^E	3197,1	175,4	121,5	28,5	—	—
		V^E	2598,8	−90,10	3445	—	—	—
Dioxan-Benzen	298,15	H^E	— 129	254	5,6	39,8	−77,1	—
		V^E	— 261	247	−58	−22	18	—
Cloroform-dietileter	298,15	H^E	−10582	−536	3917	1307	−3161	—
		V^E	— 5338	779	1030	−234	−338	—
Dimetilsulfoxid-CCl_4	298,15	V^E	−2436,8	137	266,8	109,8	−88,8	—
Hexalfuorbenzen-ciclohexan	313,15	V^E	10269	−862	487	—	—	—
Cumen-CCl_4	303,15	H^E	158,6	11,78	31,976	—	—	—
Mezitilen-CCl_4	303,15	H^E	1595,205	369,834	−381,729	—	—	—
Etanol-Ciclohexan	298,15	H^E	2306,493	−398,602	868,886	1044,866	2585,849	−4213,00

Scanned with OKEN Scanner

Suprafața totală $A = A_1 + A_2$ obținută prin integrarea ecuației (7.86) între limitele $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$ *este chiar coeficientul de activitate limită* γ_2^∞. Deci:

$$\log \gamma_2^x = A_1 = A - S_2 = \log \gamma_2^\infty + \log (\gamma_2^x). \tag{7.91}$$

Se regăsește astfel ecuația (7.41): $\gamma_2^x = \gamma_2^\infty \cdot (\gamma_2^x)$.

7.2.4. ECUAȚII EMPIRICE $Y^E = f$ (COMPOZIȚIE)

Pentru sisteme binare una din cele mai cunoscute ecuații este *ecuația soluțiilor regulare* [71]:

$$\mu_1^E = A x_2^2 \qquad (7.92); \qquad \ln \gamma_1^E = (A/RT) x_2^2, \tag{7.93}$$

unde A este o constantă, care nu depinde de concentrație.

Pentru μ_2^E și γ_2^E relațiile sînt analoage, iar valoarea integrală a entalpiei libere de exces este:

$$G^E = A\ x_1\ x_2, \qquad (G^E = H^E). \tag{7.94}$$

Ecuațiile (7.92)—(7.94) sînt verificate satisfăcător de multe sisteme binare simple. Un exemplu, este redat în figura 7.11 pentru bromuri topite.

Ecuația (7.92) reprezintă trunchierea dezvoltării în serie:

$$\mu_1^E = A\ x_2^2 + Bx_2^3 + Cx_2^4 + \ldots \tag{7.95}$$

Foarte utilizate sînt ecuațiile Redlich-Kister [130], care la soluții binare sau forma:

$$Y^E = x_1 x_2 [B_0 + B_1(x_1 - x_2) + B_2(x_1 - x_2) + \ldots], \tag{7.96}$$

$$Y_1^E = x_2^2 [B_0 + B_1(3x_1 - x_2) + B_2(x_1 - x_2)\,(5x_1 - x_2) + \ldots], \tag{7.97}$$

$$Y_2^E = x_1^2 [B_0 + B_1(x_1 - 3x_2) + B_2(x_2 - x_1)\,(5x_2 - x_1) + \ldots]. \tag{7.98}$$

În tabelul 7.2 sînt date valorile coeficienților B_i referitori la H^E și la V^E, pentru cîteva soluții binare, obținute din măsurători calorimetrice, respectiv dilatometrice directe.

Foarte utilizată este de asemenea *ecuația* Wilson [134, 148]:

$$G^E = -RT[x_1 \ln (x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln (x_2 + A_{21}x_1)], \tag{7.99}$$

unde parametrii Wilson A_{12} și A_{21} sînt:

$$A_{12} = (V_2/V_1) \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT], \tag{7.100}$$

$$A_{21} = (V_1/V_2) \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT], \tag{7.101}$$

λ_{ij}, λ_{ii} fiind energii molare de interacțiune între perechile *i-j*, *i-i* de molecule. *Ecuația* Wilson e aplicabilă și altor mărimi de exces, cum ar fi H^E și C_P^E.

Pentru sistemele multicomponente, deoarece măsurătorile experimentale directe sînt foarte puține, este interesantă din punct de vedere practic evaluarea proprietăților sistemelor ternare sau multicomponente din proprietățile sistemelor binare (sau din acestea din urmă și cîteva date ale sistemului ternar). Pentru amestecuri ternare de lichide organice s-a aplicat *ecuația* Redlich-Kister [38]. O altă ecuație care a dat rezultate satisfăcătoare este *ecuația* Kohler [122].

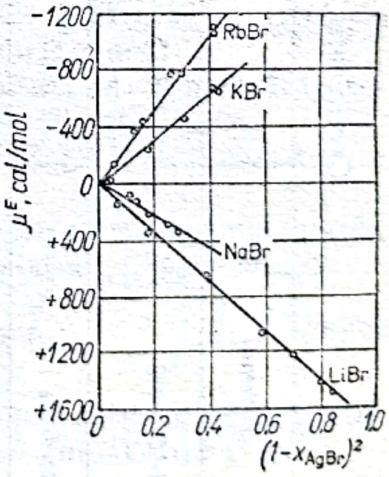


Fig. 7.11. Verificarea relației soluțiilor regulare pentru bromuri topite AgBr-MBr (M — metal alcalin).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 8

PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE SOLUȚIILOR. METODE DE DETERMINARE A ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE

În acest capitol vor fi stabilite *ecuațiile principalelor proprietăți termodinamice ale soluțiilor*. Aceste ecuații au următoarele aplicații:

— aplicații directe referitoare la *evaluarea prin calcul a proprietăților soluțiilor* (temperatura de fierbere și solidificare, presiunea osmotică, distribuția substanțelor dizolvate în faze lichide nemiscibile, solubilitatea gazelor în faze condensate etc.);

— toate *ecuațiile stabilite stau la baza unor metode de determinare a activităților termodinamice și implicit a proprietăților termodinamice de exces*, prin intermediul ecuației

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

și a ecuațiilor (7.66)—(7.80).

Unele proprietăți de exces pot fi măsurate și direct: entalpia de exces H^E, prin determinări calorimetrice, volumul de exces, capacitatea calorică de exces, compresibilitatea de exces, χ^E etc. Aceste metode directe nu vor fi tratate în acest capitol.

8.1. PRESIUNEA DE VAPORI A SOLUȚIILOR

Cum s-a mai arătat, la soluții reale *legea lui* Raoult are forma $a_i^x = p_i/p_i^\square$ (v. ec. 7.31), iar dependențele $p_i - x_i$ și respectiv $p_{total} - x_i$ nu mai sînt liniare (fig. 8.1).

Din relația (7.31) aplicînd *legea lui* Dalton amestecului de vapori deasupra soluției se obține:

$$a_i^x = Py_i/p_i^\square, \tag{8.1}$$

unde: P este presiunea totală, iar y_i — fracția molară a componentului i în fază de vapori.

Dacă și amestecul de gaze se comportă neideal, se ajunge la *relația lui* Raoult *generalizată*:

$$a_i^x = Pa_i^y/p_i^\square = Py_i\gamma_i^y/f_i^\square \tag{8.2}$$

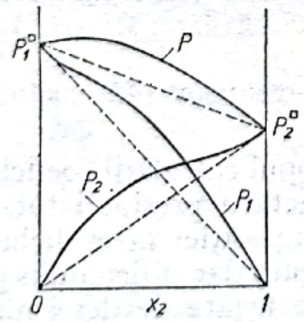


Fig. 8.1. Soluție reală cu abateri pozitive de la *legea lui* Raoult.

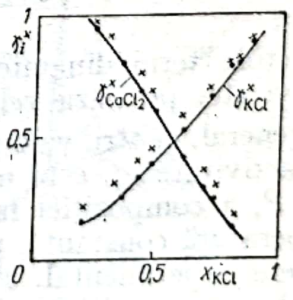


Fig. 8.2. Coeficienții de activitate în sistemul topit KCl-$CaCl_2$ la două temperaturi: (●) — 1100°C și (×) — 1150°C.

Scanned with OKEN Scanner

sau respectiv:

$$\gamma_i^x = P y_i \gamma_i^y / x_i f_i^{\square}, \tag{8.3}$$

unde: y_i, a_i^y și γ_i^y reprezintă fracția molară, activitatea și coeficientul de activitate ale componentului i în faza de vapori, iar f_i — fugacitatea gazului i.

În tabelul 8.1 sînt reproduse presiunile de vapori ale KCl în amestecul topit, KCl + $CaCl_2$, studiat [145]. Presiunea de vapori a soluției a fost considerată egală cu cea a componentului volatil (KCl), deoarece clorura de calciu este practic nevolatilă în condițiile experienței. În figura 8.2 este prezentată variația coeficienților de activitate cu fracția molară. Coeficientul γ_{KCl} s-a calculat din relația:

$$\gamma_{KCl}^x = p_{KCl}/(p_{KCl}^{\square} \cdot x_{KCl}), \tag{8.4}$$

Tabelul 8.1

Presiunea de vapori a KCl *în amestecul topit* KCl-$CaCl_2$ la 1423°C

x_{KCl}	p_{KCl} mm Hg	$-\mu_{KCl}^E$ cal/mol	$-\mu_{CaCl_2}^E$ cal/mol
0,22	5,26	3666,8	98,3
0,32	9,50	3068,7	296,5
0,43	16,09	2416,7	734,0
0,47	18,60	2248,9	945,2
0,60	32,26	1386,8	1848,6
0,70	43,61	967,3	2671,6
0,79	53,33	745,5	3372,3
0,83	58,49	623,3	3960,8
0,90	72,00	263,2	6235,7
1,00	87,80	0	

iar coeficientul γ_{CaCl_2} s-a calculat indirect, din relația Gibbs-Duhem:

$$\log \gamma_{CaCl_2}^x = -\int_{x_{KCl}=0}^{x_{KCl}} \frac{x_{KCl}}{x_{CaCl_2}} \, d \log \gamma_{KCl}^x. \tag{8.5}$$

Funcțiile termodinamice de exces pot fi obținute ușor din coeficienții de activitate, pe baza relațiilor (7.75)—(7.80).

În general, pentru valorificarea relației (8.3) în scopul calculării coeficientului de activitate γ_i^x, este necesară determinarea exactă a presiunii totale de vapori P, a compoziției fazei de vapori y_i și a compoziției fazei lichide x_i la temperatură constantă, problemă simplă în principiu, dar dificilă din punct de vedere experimental. Pentru a evita dificultățile legate de determinarea analitică a compoziției vaporilor, au fost propuse diferite metode de calcul al proprietăților de exces numai din presiunea totală de vapori și compoziția soluției lichide, precum și metode simple de determinare a presiunii de vapori [118].

Scanned with OKEN Scanner

8.2. TEMPERATURA DE FIERBERE ȘI DE SOLIDIFICARE A SOLUȚIILOR

În figura 8.3. sînt reprezentate dependențele de temperatură ale presiunilor de vapori ale solventului și ale unei soluții binare cu substanță dizolvată nevolatilă și în care nu se formează soluții solide. În conformitate cu *legea lui* R a o u l t, presiunea de vapori a soluției este mai mică decît a solventului și deci temperatura de fierbere a solventului T_{of} este mai mică decît temperatura de fierbere a soluției, T. Diferența $\Delta T_{eb} = T - T_{of}$ se numește *creștere ebulioscopică*.

În figura 8.3 mai sînt reprezentate și curbele de topire pentru solvent și soluție (v. § 9.2). Temperaturile de topire se vor găsi la intersecția izobarei de 1 atm cu cele două curbe de topire. După cum se vede $T < T_{ot}$. Diferența $\Delta T_{cr} = T_{ot} - T$ se numește *scăderea crioscopică* sau *depresiune crioscopică*.

8.2.1. ECUAȚIA EBULIOSCOPICĂ

Să considerăm o soluție în echilibru cu faza de vapori. Potențialul chimic al componentului i în fază lichidă este dat de relația:

$$\mu_i(l) = \mu_i^{\square}(l) + RT \ln a_i^x(l),$$

iar în fază de vapori este:

$$\mu_i(v) = \mu_i^{\square}(v) + RT \ln a_i^x(v).$$

Dar la echilibru $\mu_i(l) = \mu_i(v)$, de unde:

$$\ln \frac{a_i^x(l)}{a_i^x(v)} = \frac{\mu_i^{\square}(v) - \mu_i^{\square}(l)}{RT} = \frac{\Delta \mu_i^{\square}}{RT}. \tag{8.6}$$

Dar μ_i fiind entalpia liberă parțial molară, se aplică *ecuația* G i b b s - H e l m - h o l t z (relația 5.31):

$$\mathrm{d}(\Delta \mu_i / T) = -(\Delta H / T^2) \cdot \mathrm{d}T.$$

În cazul de față procesul termodinamic este transformarea de fază *lichid* $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ *vapori*, cu căldura molară de vaporizare $\Delta^v H$. Se poate scrie:

$$\mathrm{d} \ln [a_i^x(l)/a_i^x(v)] = -(\Delta^v H / RT^2)\, \mathrm{d}T. \tag{8.7}$$

Să integrăm între limitele de temperatură T_{of} și T, adică:

$$\int_{T_{of}}^{T} \mathrm{d} \ln [a_i^x(l)/a_i^x(v)] =$$

$$= -1/R \int_{T_{of}}^{T} (\Delta^v H / RT^2)\, \mathrm{d}T. \tag{8.8}$$

Se poate considera într-o primă aproximație că $\Delta^v H$ nu depinde de temperatură. La T_{of}, $a_i^x(l) = a_i^x(v) = 1$; se obține:

$$\ln (a_i^x(l)/a_i^x(v)) =$$

$$= -(\Delta^v H/R)\,(1/T_{of} - 1/T). \tag{8.9}$$

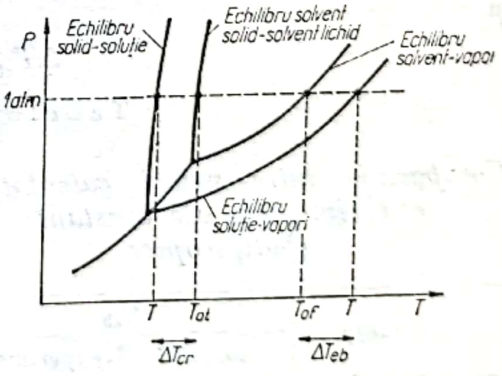


Fig. 8.3. Creșterea ebulioscopică și scăderea crioscopică ale unei soluții cu substanță dizolvată nevolatilă.

Scanned with OKEN Scanner

Un caz des întîlnit este cînd numai componentul l (solventul) este volatil, toți ceilalți componenți fiind nevolatili. În această situație $a_i^x(v) = 1$ și se poate scrie (omițînd simbolul „lichid"):

$$\ln a_i^x = -(\Delta^v H/R)(\Delta T_{eb}/T_{of}T). \tag{8.10}$$

Pentru soluții foarte diluate, cînd $x_1 \to 1$, ecuația (8.10) mai poate suferi o serie de transformări. Solventul în acest caz este în *domeniul* Raoult (v. § 7.1.1) și $a_1^x = x_1 = 1 - x_2$. De asemenea putem considera $T_{of}T \approx T_{of}^2$, deoarece cele două temperaturi sînt foarte apropiate între ele. Fracția molară a substanței dizolvate, x_2 este mult mai mică decît 1 și dezvoltarea în serie se reduce la primul termen:

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 - x_2^2/2 - x_2^3/3 - \ldots \approx -x_2.$$

Se obține:

$$\Delta T_{eb} = (RT_{of}^2/\Delta^v H) \cdot x_2. \tag{8.11}$$

Dar în soluție diluată $x_2 = m\,M_1/1\,000$ (relația (7.1)). Dacă scriem $\Delta^v H = l_v M_1$, unde l_v este căldura de vaporizare raportată la 1 g de substanță, se obține:

$$\Delta T_{eb} = [RT_{of}^2/(1\,000 \cdot l_v)] \cdot m. \tag{8.12}$$

Aceasta reprezintă *ecuația ebulioscopică limită*, aplicabilă la soluții foarte diluate (de exemplu cînd $x_2 < 0{,}02$). Să notăm:

$$K_{eb} = RT_{of}^2/(1\,000 \cdot l_v). \tag{8.13}$$

K_{eb} se numește *constanta ebulioscopică*, sau creșterea ebulioscopică molală. După cum se poate observa, în expresia constantei ebulioscopice nu intră decît constante fizice ale solventului. K_{eb} este deci o constantă caracteristică pentru fiecare solvent și reprezintă creșterea temperaturii de fierbere, cînd în 1 000 g de solvent se dizolvă 1 mol de substanță. Ecuația (8.12) se poate scrie:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m. \tag{8.14}$$

După cum reiese din ec. (8.14) *creșterea temperaturii de fierbere a soluției într-un solvent dat depinde numai de numărul de moli de substanță dizolvată și nu depinde de natura substanței dizolvate.* Cînd soluția diluată conține mai multe substanțe dizolvate, relațiile (8.11) și (8.14) se scriu în forma:

$$\Delta T_{eb} = (RT^2/\Delta^v H) \cdot \Sigma x_i \tag{8.15}$$

și

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot \Sigma m_i. \tag{8.16}$$

Tabelul 8.2

Comparație între valori calculate și experimentale ale constantei ebulioscopice

Substanța	K_{eb}	
	calculat	*experimental*
Apă	0,512	0,518
Alcool etilic	1,21	1,20

Constanta ebulioscopică K_{eb} poate fi calculată din relația (8.13) sau poate fi determinată experimental pe baza relațiilor (8.14) sau (8.16), cînd se cunosc molalitățile și se măsoară creșterea ebulioscopică ΔT_{eb}.

În tabelul 8.2 sînt comparate constantele ebulioscopice calculate și experimentale la apă și alcool etilic.

Scanned with OKEN Scanner

Determinînd K_{eb} pe cale experimentală și cunoscînd T_{ot}, se poate calcula căldura de vaporizare molară $\Delta^v H$ a solventului. *Ebulioscopia* constituie și o *metodă de determinare a maselor molare și a activității termodinamice* (§ 8.4).

8.2.2. ECUAȚIA CRIOSCOPICĂ

Ne propunem să stabilim relația de calcul a depresiunii crioscopice. La echilibru, potențialul chimic al componentului *i* trebuie să fie același în fază solidă și lichidă, adică:

$$\mu_i(l) = \mu_i(s).$$

Cele două potențiale chimice sînt date de relațiile:

$$\mu_i(l) = \mu_i^{\square}(l) + RT \ln a_i^x(l) \quad \text{și} \quad \mu_i(s) = \mu_i^{\square}(s) + RT \ln a_i^x(s).$$

Urmînd același raționament ca la deducerea relației ebulioscopice, se obține:

$$\ln (a_i^x(l)/a_i^x(s)) = - (\Delta^t H/R)\,(1/T - 1/T_{ot}). \tag{8.17}$$

Mai departe, ne vom referi la o soluție binară. La echilibrul lichid-solid pot exista două cazuri: *în primul caz*, cei doi componenți sînt complet sau parțial miscibili atît în fază lichidă cît și în fază solidă, adică formează soluții solide (cristale mixte). În acest caz, pentru a calcula scăderea crioscopică din relația (8.17) este necesar să cunoaștem activitatea componentului *i* atît în soluția lichidă cît și în soluția solidă, curba „solid" din figura 8.4 se va deplasa la dreapta, iar efectul crioscopic ΔT_{cr} se va micșora sau chiar își va schimba semnul.

Ne vom opri la *al doilea caz*, al amestecurilor numite *eutectice* (v. capitolul 10), cînd cei doi componenți sînt total solubili în fază lichidă și *total insolubili în fază solidă*. Dacă considerăm componentul *1* ca solvent, atunci faza solidă va fi compusă din componentul *1* pur și deci $a_1^x(s) = 1$. Omițînd indicele (l), relația (8.17) devine:

$$\ln a_1^x = - (\Delta^t H/R)\,(\Delta T_{cr}/T_{ot}T). \tag{8.18}$$

Ecuația crioscopică limită va lua una din formele asemănătoare cu relațiile ebulioscopice ($a_2 = x_2$, dezvoltare în serie):

$$\Delta T_{cr} = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot x_2 \tag{8.19}$$

sau

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m, \tag{8.20}$$

în care *constanta crioscopică a solventului*, sau scăderea crioscopică molală are expresia:

$$K_{cr} = RT_{ot}^2/(1\,000 \cdot l_t). \tag{8.21}$$

Mărimea l_t este căldura de topire pentru 1 gram. Constanta crioscopică depinde numai de constantele fizice ale solventului.

Din relațiile (8.19) ÷ (8,21) se pot calcula căldurile de to-

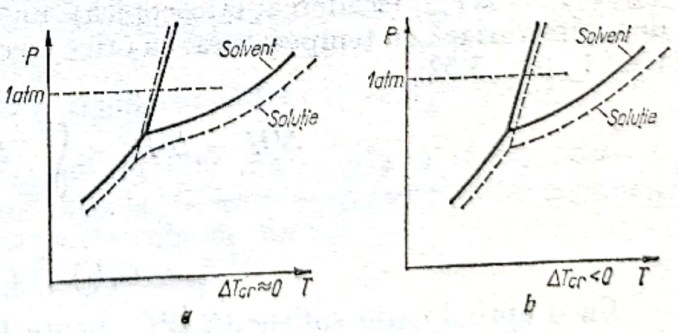


Fig. 8.4. Efectul crioscopic cînd se formează soluți solide: *cazul a* — $\Delta T_{cr} \approx 0$; *cazul b* — $\Delta T_{cr} < 0$

pire a solventului, dacă determinăm experimental scăderea crioscopică și temperatura de topire T_{ot}. Metoda crioscopică este des utilizată pentru determinarea căldurilor de topire ale metalelor și ale altor materiale metalurgice (săruri topite, zguri). Aceste substanțe se topesc la temperaturi înalte și determinările calorimetrice directe ale căldurii de amestecare sînt dificile în aceste condiții.

Tabelul 8.3

Valorile constantelor crioscopice

Solvent	T_{ot}, °C	K_{cr}
Apă	0	1,86
Benzen	5,5	5,08
Camfor	179,5	40
Plumb topit	327	125
Fier topit	1536	101,5
Staniu topit	232	35,35
$BaCl_2$ topită	962	108

Cu cît constanta crioscopică este mai mare, și scăderea crioscopică este mare (ec. (8.19)÷(8.20)), ceea ce îmbunătățește precizia determinărilor crioscopice. În tabelul 8.3 sînt reproduse constantele crioscopice ale cîtorva substanțe. Se observă că metalele și sărurile topite au constante crioscopice mari, ceea ce favorizează studiile crioscopice la temperaturi înalte.

Un solvent des utilizat în crioscopie este camforul, care are, de asemenea, o constantă crioscopică mare. Alte aplicații ale metodei crioscopice (determinarea maselor moleculare (ș.a.) vor fi expuse în § 8.4.

Fenomenul de *scădere crioscopică* are numeroase *aplicații* în natură și în tehnică. De exemplu, *obținerea fontei din minereurile de fier* este considerabil ușurată de faptul că temperatura de topire a fierului este coborîtă cu 250°C datorită dizolvării în el a carbonului și a altor elemente (din tabelul 8.3 se observă o valoare mare a constantei crioscopice a fierului). Același lucru se întîmplă și cu oxizii greu fuzibili care formează minereul steril. Aceștia, împreună cu fondanții (de exemplu CaO) formează o soluție (zgura) care se topește la o temperatură relativ scăzută. În felul acesta este posibil să se realizeze în mod convenabil extragerea fontei și zgurii lichide din furnal.

8.2.3. DETERMINAREA ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE PRIN METODE CRIOSCOPICE ȘI EBULIOSCOPICE

În paragraful 8.2.2 s-a dedus ecuația crioscopică a soluțiilor reale (ec. (8.18)): $\ln a_i^x = -(\Delta^t H/R)(1/T - 1/T_{ot})$. La deducerea acestei relații s-a aproximat că entalpia de topire la temperatura de topire a substanței pure, $\Delta^t H_0$, nu variază cu temperatura, ceea ce se poate admite cînd diferența $T_{ot} - T = \Delta T_{cr}$ (scăderea crioscopică) nu este mare. În general căldura de topire variază cu temperatura, ca orice efect termic, după *legea lui* K i r c h h o f f (ec. 3.52):

$$\Delta^t H = \Delta^t H_0 + \int_{T_{ot}}^{T} \Delta^t C_p \, dT, \tag{8.22}$$

unde

$$\Delta^t C_p = C_p(l) - C_p(s). \tag{8.23}$$

Cu o aproximație suficientă $\Delta^t C_p$ poate fi exprimată de următoarea ecuație cu doi coeficienți:

$$\Delta^t C_p = \Delta a + \Delta b T. \tag{8.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate deci scrie (v. ec. (8.18)):

$$\int_{T_{ot}}^{T} \mathrm{d} \ln a_i^x = -\frac{1}{R} \int_{T_{ot}}^{T} (\Delta^t H / T^2)\, \mathrm{d}T. \tag{8.25}$$

Din (8.24) și (8.22) se deduce:

$$\ln a_i^x = -\frac{1}{R} \int_{T_{ot}}^{T} (\Delta^t H_0 / T^2)\, \mathrm{d}T - \frac{1}{R} \int_{T_{ot}}^{T} \mathrm{d}T/T^2 \int_{T_{ot}}^{T} \Delta^t C_p\, \mathrm{d}T \tag{8.26}$$

și se obține *ecuația* Schröder-Van Laar:

$$\ln a_i^x = \frac{\Delta^t H_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ot}}\right) + \frac{\Delta a}{R}\left(\ln \frac{T_{ot}}{T} - \frac{T_{ot} - T}{T}\right) - \frac{(T_{ot} - T)^2\, \Delta b}{2RT}. \tag{8.27}$$

Relația (8.27) se poate scrie și sub forma:

$$\ln a_i^x = \frac{\Delta^t H_0 \cdot \theta}{R(T_{ot} - \theta)\, T_{ot}} - \frac{\Delta a}{R}\left(\ln \frac{T_{ot}}{T_{ot} - \theta} - \frac{\theta}{T}\right) - \frac{\theta^2}{2TR}\, \Delta b, \tag{8.28}$$

unde $\theta = T_{ot} - T$.

Metoda diagramelor de echilibru lichid-solid. Ecuațiile (8.27) și (8.28) pot fi utilizate direct pentru evaluarea activității termodinamice și a proprietăților de exces din *diagramele de echilibru lichid-solid*. Această metodă s-a impus mai tîrziu decît celelalte metode (metoda *t.e.m.*, a presiunilor de vapori, metoda crioscopică „convențională") și s-a aplicat la sisteme de metale topite, săruri topite și oxizi topiți; ea poate fi folosită la sistemele cu un singur eutectic și chiar la cele care formează combinații chimice (v. cap. 10), dar nu la sistemele care formează soluții solide.

În ecuația (8.26) se poate considera diferența $\Delta^t C_p$ constantă și egală cu cea de la temperatura de topire T_{ot}. În acest caz termenul Δb dispare, iar în loc de Δa se introduce diferența $\Delta^t C_p$ la T_{ot}. De exemplu, căldura de topire a NaCl este:

$$\Delta^t H = 6\,690 \text{ cal/mol},\ C_p(s) = 10{,}98 + 3{,}9 \cdot 10^{-3} T,\ C_p(l) = 16 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$$

și $T_{ot} = 1\,074$ K.

Se obține următoarea relație:

$$\log a^x_{\mathrm{NaCl}} = -1\,267{,}1 T^{-1} + 0{,}4182 \log T - 0{,}0877,$$

unde: T este temperatura de pe curba de cristalizare a NaCl la compoziția dată, x_{NaCl}. Pentru a recalcula activitățile la aceeași temperatură de referință T_1, s-a propus următoarea relație de corecție [137]:

$$\log \gamma_1^x(T_1) = \frac{T}{T_1} \log \gamma_1^x(T), \tag{8.29}$$

care provine din ecuația soluțiilor regulare: $RT \ln \gamma_1^x = A(1 - x_1)^2$ (v. ec. 7.93).

Deoarece corecția de temperatură nu este mare, relația (8.29) poate fi utilizată cu rezultate satisfăcătoare chiar la sisteme care nu sînt soluții regulare.

Potențialul chimic de exces se poate calcula din relația:

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1^x \tag{8.30}$$

în care T este temperatura de cristalizare.

Entropia de exces poate fi evaluată prin combinarea metodei crioscopice cu cea calorimetrică [141].

Scanned with OKEN Scanner

În lucrarea [137] s-au obținut activitățile termodinamice prin metoda crioscopică și prin măsurători de *t.e.m.* (v. § 8.5), obținîndu-se o concordanță bună între cele două metode pentru mai multe sisteme de săruri topite (tabelul 8.4). În aceeași lucrare se arată că diagramele de topire existente în literatura de specialitate pot fi folosite numai pentru evaluări orientative; pentru calcule exacte este necesar ca aceste diagrame să fie refăcute cu o acuratețe mult mai mare.

Tabelul 8.4

Coeficienții de activitate în sistemul AgCl + KCl la 600°C

x_1	γ_{AgCl}		x_2	γ_{KCl}	
	Din t.e.m.	*Crioscopic*		*Din t.e.m.*	*Crioscopic*
0,9	0,992	0,980	0,9	0,991	0,989
0,8	0,989	0,958	0,8	0,967	0,972
0,7	0,910	0,894	0,7	0,922	0,921
			0,66	0,866	0,862
			0,5	0,799	0,758
			0,4	0,735	0,675
			0,3	0,644	0,590

Prin realizarea unor pile cu o membrană selectivă [113, 132] a devenit posibilă compararea metodei crioscopice cu metoda *t.e.m.*, pentru sisteme de săruri topite la care nu se pot utiliza pile de formare (v. § 8.5), ca de exemplu sisteme $NaCl + MCl_2$ și $KCl + MCl_2$, în care M = Ca, Sr, Ba.

După cum se vede din figura 8.5 rezultatele crioscopice și cele potențiometrice concordă bine între ele.

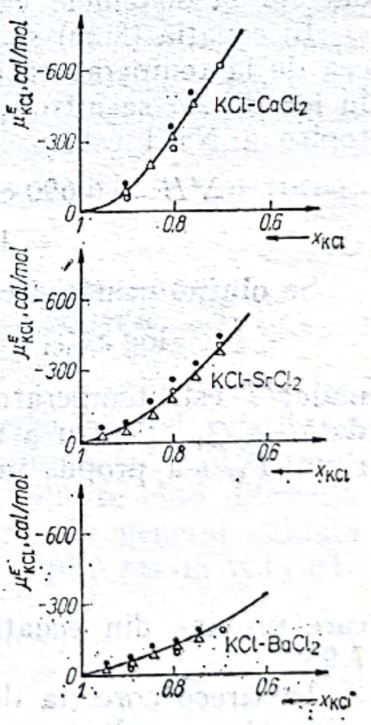


Fig. 8.5. Potențialul chimic de exces al KCl în sisteme $KCl-MCl_2$ (M = Ca, Sr, Ba) determinat prin diagrame de topire (•) [138] și din *t.e.m.* a elementelor galvanice cu membre selective [113] [132] (○ și Δ).

Metoda crioscopică în sistemul de referință asimetric. Metoda ebulioscopică. *Metoda crioscopică în forma sa convențională* a fost elaborată de Lewis și Randall în vederea obținerii coeficientului de activitate a substanței dizolvate, normat după *legea lui* Henry. Din punct de vedere cronologic ea a fost propusă și aplicată cu mult înaintea celei bazate pe diagramele de echilibru și este recomandată pentru soluții foarte diluate.

Ecuația (8.25) poate fi utilizată și sub altă formă. Dacă

$$\Delta^t C_p = C_p(l) - C_p(s) = constant,$$ ec. (8.22) devine:

$$\Delta^t H = \Delta^t H_0 - \Delta^t C_p \cdot \theta. \qquad (8.31)$$

Introducînd în (8.25) și ținînd seama că la T_{ot}, a_1 (activitatea solventului) = 1, se poate scrie:

$$\ln a_1 = \frac{1}{R} \int_0^{\theta} \frac{\Delta^t H_0 - \Delta^t C_p \cdot \theta}{T_{ot}^2 (1 - \theta/T_{ot})} \, d\theta. \qquad (8.32)$$

Prin dezvoltare în serie, regruparea termenilor și efectuarea integralei (constanta de integrare este zero deoarece la $\theta = 0$, $a_1 = 1$), se obține:

$$\ln a_1 = \frac{1}{RT_{ot}^2}\left[\Delta^t H_0 \cdot \theta + \left(\frac{\Delta^t H_0}{2T_{ot}} - \frac{\Delta^t C_p}{2}\right)\theta^2 + \left(\frac{\Delta^t H_0}{3T_{ot}^2} - \frac{\Delta^t C_p}{3T_{ot}}\right)\theta^3 + \ldots\right]. \quad (8.33)$$

Această ecuație este valabilă pentru temperaturi apropiate de T_{ot} (θ de 20—30°C), cînd se poate neglija căldura de diluare. În acest interval de temperatură se poate dealtfel renunța la termenii de ordin mai mare decît doi; introducînd pentru apă:

$$\Delta^t H_0 = 1\,438 \text{ cal/mol}, \quad T_{ot} = 273{,}15 \text{ K} \quad \text{și} \quad \Delta^t C_p = -9 \text{ cal/(grd. mol)}$$

se obține:

$$\mathrm{d} \ln a_1 = -(9{,}696 \cdot 10^{-3} + 1{,}03 \cdot 10^{-5}\theta)\,\mathrm{d}\theta, \quad (8.34)$$

$$\log a_1 = -4{,}211 \cdot 10^{-3}\theta - 2{,}2 \cdot 10^{-6}\theta^2. \quad (8.35)$$

Se calculează apoi activitatea termodinamică a substanței dizolvate din *ecuația* Gibbs-Duhem (v. ec. (7.83)):

$$\mathrm{d} \ln a_2 = -(x_1/x_2)\,\mathrm{d} \ln a_1. \quad (8.36)$$

Pentru 1 kg de solvent: $n_2 = m$ și $n_1 = 1\,000/M_1 = 55{,}51$. Deci:

$$\mathrm{d} \ln a_2 = (55{,}51/m)(9{,}696 \cdot 10^{-3} + 1{,}03 \cdot 10^{-5}\theta)\,\mathrm{d}\theta. \quad (8.37)$$

Pentru o soluție foarte diluată, $m \to 0$, scăderea crioscopică $\theta \to 0$, iar $a_2 = m$; se obține:

$$(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}m)_{m\to 0} = 1/(55{,}5 \cdot 0{,}009696) = 1{,}858 = K_{cr}, \quad (8.38)$$

unde K_{cr} este constanta crioscopică a apei (v. ec. (8.21)). Se pune relația (8.37) în forma:

$$\mathrm{d} \ln a_2 = \mathrm{d}\theta/(K_{cr} \cdot m) + 5{,}7 \cdot 10^{-4}\theta\mathrm{d}\theta/m. \quad (8.39)$$

Se notează cu j expresia:

$$j = 1 - \theta/(K_{cr} \cdot m). \quad (8.40)$$

Rezultă:

$$-\mathrm{d}j = \mathrm{d}\theta/(K_{cr} \cdot m) - \theta\mathrm{d}m/(K_{cr} \cdot m^2). \quad (8.41)$$

$$\mathrm{d}\theta/(K_{cr} \cdot m) = (1 - j)\,\mathrm{d} \ln m - \mathrm{d}j. \quad (8.42)$$

Introducînd această expresie în (8.39), scăzînd $\mathrm{d} \ln m$ din ambii termeni și integrînd de la diluție infinită pînă la molalitate m, se obține *ecuația* Lewis *și* Randall:

$$\log \gamma_2^m = -\int_\theta^m j\,\mathrm{d} \log m - j/2{,}303 + 0{,}00025 \int_0^m (\theta/\mathrm{m})\,\mathrm{d}\theta. \quad (8.43)$$

Pentru soluții de electroliți tari, relația de mai sus are forma:

$$\log \gamma_2^m = -\int_0^m j\,\mathrm{d} \log m - j/2{,}303 + 0{,}00025/\nu \cdot \int_0^m (\theta/\mathrm{m})\,\mathrm{d}\theta, \quad (8.44)$$

în care: ν este numărul de ioni în care disociază molecula, iar j are semnificația:

$$j = 1 - \theta/(K_{cr} \cdot \nu \cdot m). \quad (8.45)$$

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 8.5 este dat un exemplu de utilizare a ecuației (8.44) pentru soluția apoasă de CsCl [147]. Calculul s-a efectuat cu relația:

$$\log \gamma_2 = -\frac{1}{2{,}303}\int_{m_0}^{m}\frac{j}{m}\,dm - \frac{j}{2{,}303} + \frac{2{,}5\cdot 10^{-4}}{\nu}\int_{m_0}^{m}\frac{\theta}{m}\,d\theta + \log \gamma_{2,0} + \frac{j_0}{2{,}303}, \qquad (8.46)$$

Tabelul 8.5

Coeficienții de activitate și coeficientul osmotic în soluția $CsCl + H_2O$ *prin metoda crioscopică* [147]

m	θ	j	$\int_{m_0}^{m}\frac{j}{m}dm$	$\int_{\theta(m_0)}^{\theta(m)}\frac{\theta}{m}d\theta$	γ_2^m	x_1	γ_2^x	Φ
0,50	1,5743	0,1527	0,0729	1,9169	0,576	0,982	1,0027	0,8473
0,7	2,1975	0,1552	0,1256	3,8762	0,545	0,975	1,0025	0,8448
1,0	3,0540	0,1781	0,1856	6,5285	0,502	0,967	1,0062	0,8219
1,7	5,3020	0,1607	0,2810	13,4667	0,465	0,940	1,0117	0,8393
2,0	6,2905	0,1536	0,3067	16,5627	0,458	0,932	1,0107	0,8464
2,5	8,1375	0,1241	0,3383	22,4733	0,457	0,914	1,0120	0,8759
3,0	9,8023	0,1207	0,3608	27,9026	0,449	0,897	1,0145	0,8793

unde: $\nu = 2$, iar $\gamma_{2,0}$ și j_0 se referă la concentrația $m_0 = 0{,}3$ luată ca stare de referință; γ_2^m reprezintă coeficientul de activitate (mediu) normat după *legea lui* Henry. În tabelul 8,5 sînt redate și valorile coeficienților de activitate ai solventului, γ_1^x normați după *legea lui* Raoult și evaluați după relația (8,35), precum și valorile coeficientului osmotic Φ. Se observă că la abateri foarte mici de la comportarea ideală (creșteri ale coeficientului γ_1^x de circa 1%), coeficientul osmotic are variații sensibil mai mari (creșteri de circa 5%).

Calculul activității termodinamice prin metoda ebulioscopică are ca punct de plecare relația (8.9) și prezintă o perfectă analogie cu calculul crioscopic. Metoda ebulioscopică are în prezent o utilizare mai limitată decît cea crioscopică sau metoda tensiunilor de vapori, fiind practic înlocuită de aceasta din urmă.

8.3. PRESIUNEA OSMOTICĂ

Fenomenul de *osmoză* constă în trecerea spontană a solventului în soluție, atunci cînd cele două lichide sînt separate de o *membrană semipermeabilă*. Membrana are proprietatea de a permite numai trecerea solventului, dar nu și a substanțelor dizolvate. Final, se stabilește o diferență de presiune numită *presiune osmotică*.

Presiunea osmotică se poate evidenția cu ajutorul dispozitivului (osmometru) din figura 8.6. De exemplu, pentru o soluție de zahăr în apă aflată în tubul vertical, apa din vas va pătrunde prin membrana semipermeabilă în tubul cu soluție. Nivelul lichidului în tub se va ridica pînă la înălțimea h, care este măsura presiunii osmotice (notată cu π); pentru a împiedica fe-

Scanned with OKEN Scanner

nomenul de osmoză ar trebui să se exercite asupra soluției din tub o presiune hidrostatică corespunzătoare înălțimii h.

Legile osmozei au fost stabilite pentru prima oară de v a n ' t H o f f, care a găsit pentru soluții diluate ecuația:

$$\pi = cRT, \tag{8.47}$$

unde: c este concentrația exprimată în mol/l a substanței dizolvate, iar R — constanta universală a gazelor. Ecuația (8.47) este formal analoagă cu legea gazelor perfecte (cu $c = 1/V$, $\pi = P$). Astfel, un volum de soluție cu concentrația 1 mol/l are aceeași presiune cu 1 mol de gaz perfect comprimat pînă la volumul de 1 litru, adică circa 22,4 atm.

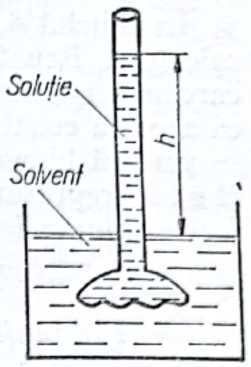


Fig. 8.6. Osmometrul.

Pentru deducerea *ecuației lui* v a n ' t H o f f să considerăm un sistem la echilibru format dintr-o soluție despărțită de solvent printr-o membrană semipermeabilă, ca în figura 8.6.

Potențialul chimic al solventului pur este $\mu_1^\square$, iar al soluției este $\mu_1 = \mu_1^\square + RT \ln a_1$ (ecuația (7.29)). Diferența potențialului chimic este (vezi și ec. R a o u l t (7.31)):

$$\Delta\mu_1 = \mu_1^\square - \mu_1 = -RT \ln a_1 = -RT \ln (p_1/p_1^\square). \tag{8.48}$$

La introducerea unui mol de solvent în soluție are deci loc o variație a potențialului chimic. Sistemul este menținut în stare de echilibru datorită presiunii hidrostatice egală cu presiunea osmotică π. Aplicînd potențialului chimic relația (5.23): $(\partial G/\partial P)_T = V$, se poate scrie:

$$(\partial \mu_1/\partial P)_{T,n_2} = \bar{V}_1,$$

(unde $\bar{V}_1$ este volumul parțial molar al solventului) și integrînd, cu neglijarea dependenței de presiune a mărimii $\bar{V}_1$:

$$L_{max} = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_1 \, dP = \pi \bar{V}_1 = \Delta\mu_1. \tag{8.49}$$

Din ecuațiile (8.48) și (8.49) se obține:

$$\pi = -(RT/\bar{V}_1) \ln (p_1/p_1^\square) = (RT/\bar{V}_1) \ln a_1, \tag{8.50}$$

sau pentru soluții ideale:

$$\pi_{id} = -(RT/\bar{V}_1) \ln x_1. \tag{8.51}$$

Pentru soluții diluate (concentrația c sub 0,2 mol/l) se poate face înlocuirea $\ln (1 - x_2) \approx -x_2$ (vezi și demonstrația de la ebulioscopie).

Dar $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ și pentru $n_2 \ll n_1$ se poate scrie $x_2 = n_2/n_1$.

Făcînd înlocuirile respective în ecuația (8.51) se obține

$$\pi_{dil} = RTx_2/\bar{V}_1 = (RT/\bar{V}_1 n_1) \cdot n_2. \tag{8.51, a}$$

Dar în soluții diluate $\bar{V}_1 n_1$ este practic egal cu volumul soluției V, iar n_2/V este concentrația în mol/l. Se va obține deci relația limită v a n ' t H o f f (ec. 8.47):

$$\pi_{dil} = c_2 RT.$$

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 8.6 sînt comparate presiunile osmotice experimentale cu cele calculate. Ecuația (8.50) reprezintă o ecuație termodinamică generală, în care nu s-a făcut nici-o supoziție cu privire la idealitatea soluțiilor. Se observă că această ecuație se verifică pe un domeniu larg de concentrații. Cînd $m < 3$ se verifică bine și ecuația soluțiilor ideale (ec. (8.51)). *Ecuația lui* v a n't H o f f reprezintă o lege limită, care se verifică numai pentru soluții foarte diluate ($m < 0{,}1$).

T a b e l u l 8.6

Presiunile osmotice experimentale și calculate ale soluțiilor de zaharoză în apă la 30°C.
Coeficientul osmotic Φ *se calculează pe baza rel.* (8.51).

Molaeitatea, m, mol/kg	*Presiuni osmotice*, atm				$\Phi = \frac{\pi}{\pi_{id}}$
	Experimentale π	*Calculate după ecuațiile :*			
		(8.50)	(8.51) (π_{id})	(8.47)	
0,03	0,746	0,745	0,744	0,744	1,00269
0,1	2,47	2,47	2,44	2,40	1,10656
0,3	8,40	8,45	8,35	7,40	1,00599
1,0	27,22	27,00	24,40	20,40	1,11557
2,0	58,37	58,50	48,32	35,10	1,20799
3,0	95,16	96,20	71,85	45,50	1,32443
4,0	138,96	138,50	94,80	55,70	1,46582
5,0	187,30	183,00	117,70	64,50	1,59133

Ecuația (8.50) poate fi scrisă sub forma:

$$\pi = \Phi(RT/\overline{V}_1) \ln x_1, \tag{8.52}$$

unde Φ este coeficientul osmotic (v. ec. (7.55)). Împărțind relația (8.52) la (8.51) se obține următoarea expresie:

$$\Phi = \pi/\pi_{id}, \tag{8.53}$$

care permite evaluarea directă a coeficientului osmotic din măsurători de presiune osmotică. În ultima coloană a tabelului 8.6 este dat coeficientul osmotic calculat din relația (8.53).

8.4. UNELE APLICAȚII ALE ECUAȚIILOR LIMITĂ. PROPRIETĂȚI COLIGATIVE

Să recapitulăm legile limită ale soluțiilor, aplicabile la soluții diluate:

$(p_1^\square - p_1)/p_1^\square = x_2$ — *legea lui* R a o u l t (ec. 7.20);

$\Delta T_{eb} = (RT_{ot}^2/\Delta^v H) \cdot x_2$ — *legea ebulioscopică* (ec. 8.11);

$\Delta T_{cr} = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot x_2$ — *legea crioscopică* (ec. 8.19);

$\pi = (RT/\overline{V}_1) \cdot x_2$ — *legea lui* v a n ' t H o f f (ec. 8.51, *a*).

Se observă că pentru un solvent dat, proprietățile enumerate, denumite și *proprietăți coligative* (scăderea relativă a presiunii de vapori, creșterea ebu-

Scanned with OKEN Scanner

lioscopică, scăderea crioscopică, presiunea osmotică), nu depind de natura substanței dizolvate, ci numai de fracția ei molară, x_2. Aceasta înseamnă că toate soluțiile aceluiași solvent cu diferite substanțe dizolvate în aceeași concentrație, vor avea aceeași presiune de vapori, aceeași temperatură de fierbere și de solidificare, aceeași presiune osmotică.

În paragrafele precedente (§ 8.2.1 și 8.2.2) s-a menționat posibilitatea de calcul a căldurilor de vaporizare și de topire din legile ebulioscopiei, respectiv crioscopiei, iar în cele ce urmează se vor prezenta și alte aplicații.

Dacă explicităm fracția molară x_2, toate proprietățile coligative se pot corela între ele și se pot calcula una din alta:

$$(p_1^\square - p_1)/p_1^\square = (\Delta^v H \cdot \Delta T_{eb})/(RT_{of}^2) = (\Delta^t H \cdot \Delta T_{cr})/(RT_{ot}^2) = \\ = (\pi \bar{V}_1)/(RT) = x_2. \qquad (8.54)$$

Dar pentru soluții diluate $x_2 = n_2/n_1 = g_2 M_1/(g_1 M_1)$, unde g_1, g_2 și M_1, M_2 reprezintă masele și respectiv masele molare ale solventului (componentul 1) și substanței dizolvate (componentul 2). Dacă înlocuim în (8.54) expresia lui x_2 astfel calculată, rezultă următoarele posibilități de calcul a masei moleculare a substanței dizolvate:

$$M_2 = g_2 M_1 p_1^\square/(g_1 \Delta p_1), \qquad (8.55) \qquad M_2 = g_2 \cdot 1\,000\, K_{eb}/(g_1 \Delta T_{eb}), \qquad (8.56)$$

$$M_2 = g_2 \cdot 1\,000\, K_{cr}/(g_1 \Delta T_{cr}), \qquad (8.57) \qquad M_2 = g_2 RT/(\pi V). \qquad (8.58)$$

În ecuația (8.58) V este volumul soluției diluate; $V \approx \bar{V}_1$.

Din metodele enumerate, cea mai convenabilă este metoda crioscopică, din două motive: pe de o *parte măsurătorile crioscopice sînt mai simple decît cele ebulioscopice*, măsurătorile de presiuni de vapori sau de presiune osmotică (se pot obține date foarte exacte, cu precizie de peste 10^{-6} °C); pe de altă parte *constantele crioscopice au valori mult mai mari decît cele ebulioscopice* (vezi tabelele 8.2 și 8.3) și deci *scăderea crioscopică* ΔT_{cr} *este în general mult mai mare decît creșterea ebulioscopică* ΔT_{eb}. *Măsurarea presiunii osmotice* (osmometria) este în ultimul timp *utilizată cu succes în special pentru determinarea masei molare a polimerilor.*

Relațiile de mai sus s-au dedus în ipoteza unei soluții binare în care substanța dizolvată nu suferă asocieri sau disocieri. Deoarece proprietățile coligative depind numai de numărul de particule (molecule, ioni), dacă în soluție există mai multe substanțe dizolvate, masa moleculară M_2 din relațiile de mai sus va fi o masă moleculară medie.

În cazul soluțiilor de electroliți, mărimile coligative au valori mai mari decît cele corespunzătoare soluțiilor de neelectroliți de aceeași concentrație.

Să luăm ca exemplu relația crioscopică. S-a observat că pentru soluții de electroliți mono-monovalenți (de exemplu NaCl, HCl etc.,) scăderea crioscopică este dublă decît la o soluție de zahăr (neelectrolit) de aceeași molalitate. Explicația este că acești electroliți sînt complet disociați și în realitate în soluție vor fi de două ori mai multe particule care contribuie la scăderea crioscopică, comparativ cu soluția de zahăr. În acest caz, ecuația crioscopică devine:

$$\Delta T_{cr} = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot x_2 \cdot \nu, \qquad (8.59)$$

ν fiind numărul de ioni în care disociază molecula. De exemplu, $\nu = 2$ la KCl, $\nu = 3$, la $BaCl_2$, $\nu = 4$ la $AlCl_3$.

Dacă utilizăm relația crioscopică nemodificată (ec. 8.57) se obține o masă moleculară aparentă mai mică decît cea reală (de exemplu, din măsurători crioscopice se obține $M_{HCl} = 18{,}6$ în loc de 36,47).

Scanned with OKEN Scanner

Relații similare cu ec. (8.59) se pot scrie și pentru celelalte proprietăți ale soluțiilor diluate: *legea lui* Raoult, ecuația ebulioscopică, ecuația presiunii osmotice.

Studiul proprietăților coligative ale soluțiilor de electroliți a avut un rol însemnat în dezvoltarea chimiei fizice. Ele au *stat la baza teoriei disocierii electrolitice a lui* Arrhenius, care a dovedit pe această cale că electroliții sînt disociați în soluție, indiferent de trecerea curentului electric.

La electroliții slabi disocierea nu este completă; în acest caz, din proprietățile coligative se poate calcula *gradul de disociere* α, al electroliților. Astfel, revenind la relația crioscopică, scăderea crioscopică ΔT_{cr} va fi proporțională cu numărul total de particule din soluție ($\nu\alpha$ ioni și $(1 - \alpha)$ molecule nedisociate):

$$\Delta T_{cr} = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot (1 - \alpha + \nu\alpha) \cdot x_2 = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot i \cdot x_2. \qquad (8.60)$$

În expresia (8.60) coeficientul $i = 1 - \alpha + \nu\alpha$ este *factorul lui* van't Hoff (sau *coeficient izotonic*) și exprimă abaterea soluției diluate de electrolit față de soluția de neelectrolit de aceeași concentrație.

Dacă notăm M_2^{exp} — masa moleculară aparentă, rezultată din scăderea ebulioscopică experimentală, gradul de disociere rezultă din:

$$1 - \alpha + \nu\alpha = M_2/M_2^{exp} \qquad (8.61)$$

și deci:

$$\alpha = \frac{M_2 - M_2^{exp}}{M_2^{exp}(\nu - 1)}. \qquad (8.62)$$

În unele cazuri se obțin din relațiile de mai sus mase moleculare aparente mai mari decît cele reale; de exemplu pentru acidul acetic (CH_3COOH) în apă se obține experimental $M = 83$ în loc de $M = 60$, rezultatul însumării maselor atomice. În acest caz are loc o *asociere* parțială a moleculelor de acid acetic.

În ultimul timp a căpătat o largă utilizare în cercetările metalurgice *crioscopia la temperaturi înalte*, care utilizează ca solvenți metale topite, săruri topite, amestecuri de oxizi topiți, pentru a da informații cu privire la starea moleculară a topiturilor.

Astfel, prin măsurători crioscopice se pot obține unele informații despre starea moleculară a sulfului dizolvat ca impuritate în fierul lichid. Temperatura de solidificare a fierului pur este 1 812 K. Temperatura de solidificare a unei soluții de 5 g sulf dizolvat în 1 000 g fier este cu 15,5° mai scăzută. Știind constanta crioscopică a fierului, $K_{cr} = 101{,}5$ K/mol, masa moleculară a substanței dizolvate va fi (ec. 8.57):

$$M^{exp} = 5 \cdot 101{,}5/15{,}5 = 32{,}5.$$

S-a obținut o valoare foarte apropiată de masa atomică a sulfului, 32. Acest rezultat poate constitui o indicație că sulful se găsește dizolvat în fier sub forma unei combinații monoatomice (de exemplu FeS), deoarece în acest caz molalitățile sînt egale: $m_{FeS} = m_S$.

Ecuațiile limită (7.20), (8.11), (8.19) și (8.51, *a*) se referă la soluții foarte diluate, cu comportare ideală.

La soluții diluate reale se pot obține ecuații limită corectate cu coeficientul osmotic Φ. De exemplu, pentru ecuația crioscopică (8.19), pornindu-se de la ecuația (8.18): $\ln a_1^x = -(\Delta^t H/R)(1/T - 1/T_{ot})$ și de la ec. (7.53): $\Phi \ln x_1 = \text{lun } x_1 \gamma_1^x$ se obține pentru electroliți:

$$\Delta T_{cr} = (RT_{ot}^2/\Delta^t H) \cdot i \cdot \Phi \cdot x_2. \qquad (8.63)$$

Scanned with OKEN Scanner

8.5. DETERMINAREA ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI A FUNCȚIILOR TERMODINAMICE DE EXCES PRIN METODA TENSIUNILOR ELECTROMOTOARE

În paragraful 5.7.1. s-a arătat că entalpia liberă de reacție $\Delta^r G$ poate fi calculată foarte exact din tensiunea electromotoare (*t.e.m.*) a elementelor galvanice. *Metoda tensiunilor electromotoare* (sau a forțelor electromotoare) se poate aplica cu același succes și *la determinarea activităților termodinamice și a funcțiilor termodinamice de exces*. În cele ce urmează vom ilustra această metodă prin două exemple:

— activitatea a_i a unui electrolit dizolvat în apă (HCl), normată după *legea lui* H e n r y;

— activitatea clorurii de argint în sistemul de săruri topite AgCl + KCl, normată după *legea lui* R a o u l t. În ambele exemple s-au utilizat „pile de formare". În [28] sînt descrise și alte variante ale acestei metode: utilizarea „pilelor de concentrație", a pilelor „cu membrană selectivă", aplicații la aliaje metalice etc.

8.5.1. ACTIVITATEA HCl ÎN SOLUȚIE APOASĂ

Activitatea acidului clorhidric într-o soluție apoasă se poate determina *din măsurători de tensiuni electromotoare ale elementului galvanic.*

$$H_2(g) \,/\, HCl(aq) \,/\, AgCl,\ Ag. \tag{8.64}$$

Reacția electrochimică generatoare de curent este:

$$1/2\ H_2(g) + AgCl = HCl(aq) + Ag \tag{8.65}$$

iar entalpia liberă de reacție va fi (v. capitolul 12):

$$\Delta^r G = \Delta^r G^\circ + RT \ln(a_{HCl}\ a_{Ag}/(p_{H_2}^{1/2}\ a_{AgCl})).$$

Dar între *t.e.m.* și entalpia liberă de reacție există relațiile: (v. ec. (5.71)):

$$\Delta^r G_{T,P} = -nFE \quad \text{și} \quad \Delta^r G^\circ_{T,P} = -nFE^\circ.$$

Se obține deci:

$$E = E^\circ - (RT/nF)\ \ln\ (a_{HCl} \cdot a_{Ag}/(p_{H_2}^{1/2} \cdot a_{AgCl})),$$

unde E° reprezintă tensiunea electromotoare standard (o pilă cu $a_{HCl} = 1$).

Deoarece Ag și AgCl sînt solide pure, $a_{Ag} = 1$ și $a_{AgCl} = 1$. De asemenea se consideră $p_{H_2} = 1$ atm. Deci *t.e.m.* a pilei va depinde exclusiv de activitatea termodinamică a acidului clorhidric, normată după *legea lui* H e n r y, respectiv:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln a_{HCl}, \tag{8.66}$$

unde E° se determină prin extrapolarea *t.e.m.* la concentrații foarte mici de acid.

Dar $a_{HCl} = (a_\pm)^2$ (v. ec. 7.59) și numărul de electroni $n = 1$. Rezultă:

$$E = E^\circ - (2\ RT/F) \ln a_\pm. \tag{8.67}$$

Scanned with OKEN Scanner

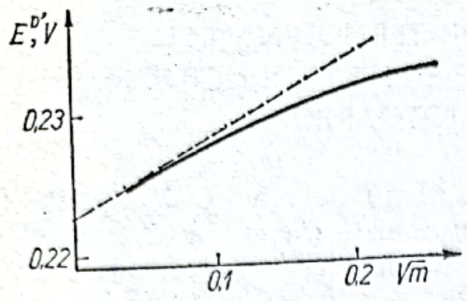


Fig. 8.7. Determinarea *t.e.m.* standard $E°$ prin extrapolarea tensiunilor electromotoare ale elementului galvanic: H_2/HCl soluție/AgCl, Ag.

Pentru $T = 298{,}15$ K se obține expresia:

$$E = E° - 0{,}1183 \log a_{\pm} =$$
$$= E° - 0{,}1183 \log (\gamma_{\pm} \cdot m). \quad (8.68)$$

Pentru a valorifica ecuația (8.68) este necesar să se determine tensiunea electromotoare standard $E°$. Rezultate bune se obțin prin extrapolarea *t.e.m.* la concentrații foarte mici de acid, ilustrată în figura 8.7.

Să scriem ecuația (8.68) sub forma:

$$(E°)' = E + 0{,}1183 \log m = E° - 0{,}1183 \log \gamma_{\pm}. \quad (8.69)$$

Cînd $m = 0$ atunci $\gamma_{\pm} = 1$ și $(E°)' = E°$. Este mai avantajos să reprezentăm grafic $(E°)'$ funcție de $\sqrt{m}$ pentru a obține o dependență liniară în domeniul diluțiilor foarte mari, conform *ecuației* Debye-Hückel (v. ec. 7.62). Harned și Owen propun și alte metode de evaluare a lui $E°$ [68, 94].

8.5.2. ACTIVITATEA AgCl ÎN AMESTECUL TOPIT AgCl (x_1) + KCl (x_2)

În sistemul topit AgCl (x_1) + KCl (x_2) se poate măsura direct numai activitatea termodinamică a AgCl; deoarece argintul este mult mai electropozitiv decît potasiul în acest sistem, se poate realiza numai electrodul reversibil Ag/Ag^+. Activitatea KCl poate fi calculată cu relația Gibbs-Duhem.

În paragraful 5.7.1. s-a arătat că entalpia liberă de formare a clorurii de argint, $\Delta^f G_{AgCl}$ se poate calcula din *t.e.m.* a pilei de formare

$$Ag(s)/AgCl(x_1 = 1)/Cl_2\ (g,\ 1\ atm),\ C \quad (8.70)$$

conform relației:

$$\Delta^f G_1^{\square} = -nFE_1^{\square}, \quad (8.71)$$

unde: $E_1^{\square}$ este *t.e.m.* a elementului galvanic (8.70); indicele $\square$ arată că electrolitul este AgCl pură ($x_1 = 1$).

Dacă se utilizează ca electrolit un amestec topit de AgCl + KCl, lanțul electrochimic se poate scrie:

$$Ag(s)/AgCl(x_1) + KCl(x_2)/Cl_2(g,\ 1\ atm),\ C. \quad (8.72)$$

Din tensiunea electromotoare E_1 a acestui element galvanic se calculează:

$$\Delta^f G_1 = -nFE_1, \quad (8.73)$$

$\Delta^f G_1$ reprezintă entalpia liberă de formare a AgCl plus entalpia liberă de dizolvare a 1 mol AgCl într-un volum foarte mare de amestec topit AgCl + KCl. Rezultă egalitatea: $\Delta^f G_1 - \Delta^f G_1^{\square} = \bar{G}_1 - \bar{G}_1^{\square}$, unde $\bar{G}_1$ și $\bar{G}_1^{\square}$ sînt entalpiile libere parțial molare. Dar $\bar{G}_1$ este egal cu potențialul chimic μ_1. Deci, ținînd seama și de relațiile (8.71) și (8.73) se poate scrie:

$$nF(E_1 - E_1^{\square}) = \mu_1 - \mu_1^{\square} = \Delta^{am}\mu_1. \quad (8.74)$$

Potențialul chimic al AgCl fiind $\mu_1 = \mu_1^{\square} + RT \ln a_1^x$ (ec. 7.29), se obține:

$$E_1 = E_1^{\square} - (RT/nF) \ln a_1^x. \quad (8.75)$$

Scanned with OKEN Scanner

Este evident că activitatea termodinamică a_1^x din relația (8.75) este normată după *legea lui* Raoult, starea standard pentru ambii componenți fiind sărurile respective pure (fracția molară = 1).

Prin intermediul relației (8.74) se pot calcula și funcțiile termodinamice de exces pentru componentul 1. Astfel, din relația $\Delta^{am}\mu_1^{id} = RT \ln x_1$ (ec. 7.15) și relația $\Delta^{am}\mu_1 = -nF(E_1 - E_1^{\square})$ (ec. 8.74), se obține:

$$\mu_1^E = \Delta^{am}\mu_1 - \Delta^{am}\mu_1^{id} = \\ = -nF(E_1 - E_1^{\square}) - RT \ln x_1. \quad (8.76)$$

Tabelul 8.7

Proprietăți de exces în sistemul topit AgCl-KCl *la* 500°C

Proprietatea	$x_1 = 1$	$x_1 = 0{,}4$
E_1, V	0,891	0,975
dE_1/dT, V/grad	0,278	0,200
a_1	1	0,281
γ_1^x	1	0,704
μ_1^E, cal/mol	0	−539
$\bar{S}_1^E$, cal/(mol.grad)	0	−0,02
$\bar{H}_1^E$, cal/mol	0	−554

Entropia parțial molară de exces va fi:

$$\bar{S}_1^E = -(\partial\mu_1^E/\partial T)_p = nF(dE_1/dT - dE_1^{\square}/dT) + R \ln x_1, \quad (8.77)$$

unde dE_1/dT și $dE_1^{\square}/dT$ reprezintă coeficienții termici ai forței electromotoare, care se determină experimental din măsurători la diferite temperaturi.

Entalpia parțial molară de exces se determină din relația (7.70): $\bar{H}_1^E = \mu_1^E + T\bar{S}_1^E$, iar funcțiile integrale de exces (H^E, G^E, S^E) — din relațiile de aditivitate cunoscute (ec. 7.65, 7.67 și 7.69).

În tabelul 8.7 este reprodus un exemplu de calcul al proprietăților termodinamice ale AgCl în amestecul topit AgCl + KCl [28].

8.6. REPARTIȚIA UNEI SUBSTANȚE ÎNTRE DOI SOLVENȚI

Dacă într-un sistem bifazic, format din două lichide nemiscibile sau parțial miscibile, se adaugă o *a treia substanță solubilă* în ambele faze, atunci după atingerea echilibrului aceasta *se repartizează între cei doi solvenți în proporții determinate.*

La soluții diluate s-a stabilit pe cale experimentală că raportul concentrațiilor substanței dizolvate în cei doi solvenți este constant, adică:

$$c(1)/c(2) = K_{rep}. \quad (8.78)$$

Relația (8.78) reprezintă *legea de repartiție* (sau *legea de distribuție*) a unei substanțe între doi solvenți notați cu 1 și 2; K_{rep} este *constanta de repartiție*, care e funcție de temperatură. Această lege, spre deosebire de legile anterioare care se referă la o singură soluție, corelează proprietățile a două soluții.

Legea de repartiție a fost mai întîi găsită pe cale empirică, înainte de introducerea potențialelor chimice, dar poate fi dedusă și termodinamic, considerînd că la echilibru, potențialul chimic al substanței dizolvate este același în cei doi solvenți, respectiv: $\mu(1) = \mu(2)$. Dar cele două potențiale chimice normate după *legea lui* Henry, au expresiile (v. ec. 7.33):

$$\mu(1) = \mu^*(1) + RT \ln (a^x)\ (1) \quad \text{și} \quad \mu(2) = \mu^*(2) + RT \ln (a^x)\ (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

și se obține: $\ln [(a^x)\ (1)/(a^x)\ (2)] = (\mu^*(2) - \mu^*(1))/RT = const.$, adică:

$$(a^x)\ (1)/(a^x)\ (2) = K_{rep}, \tag{8.79}$$

$$x(1)/x(2) = K_{rep}. \tag{8.80}$$

Ecuația (8.70) se referă la soluții ideale diluate, cînd coeficienții de activitate sînt egali $(\gamma_1^x) = (\gamma_2^x) = 1$. La soluții foarte diluate, fracția molară fiind proporțională cu molaritatea, regăsim ec. (8.78).

Dacă la dizolvarea substanței în cei doi solvenți intervin disocieri sau asocieri moleculare, expresia legii de repartiție se modifică. De exemplu, dacă se dizolvă acid benzioc în sistemul apă-benzen, soluția apoasă conține molecule simple de acid benzoic, dar în soluția benzenică acidul benzoic se asociază, rezultînd dimeri, trimeri, etc.

Dacă n molecule de acid benzoic se asociază: $nA \rightleftharpoons A_n$, atunci legea de repartiție devine:

$$c(1)/c(2)^{1/n} = K_{rep}.$$

În general, dacă α și β reprezintă gradele de asociere, relația legii de repartiție va fi:

$$c(1)^{1/\alpha}/c(2)^{1/\beta} = K_{rep}. \tag{8.81}$$

Legea de distribuție se poate generaliza pe baza egalității potențialelor chimice ale substanței în două faze cu stare de agregare diferită (*legea* H e n r y-D a l t o n). Astfel, rezultă că *legea lui* H e n r y: $p_i = K_H \cdot x_i$ care descrie distribuția între fazele gaz și lichid poate fi considerată ca un particular al legii generale de distribuție.

O formulare generală a fost dată de W. N e r n s t: *distribuția unei substanțe între două faze este determinată de coeficientul propriu de repartiție, a cărui valoare nu depinde de prezența altor substanțe.*

Legea de repartiție își găsește aplicații la procedeele de *extracție cu solvenți* (de exemplu extracția ditiocarbamaților din soluții apoase cu CCl_4, extracția hidrocarburilor aromatice din petrol cu SO_2 lichid, etc.). Procesul constă în extragerea unei substanțe dintr-o soluție, prin adăugarea unui al doilea solvent nemiscibil. Extracția e cu atît mai eficientă cu cît e mai mare coeficientul de repartiție, în favoarea celui de-al doilea solvent.

Concentrația maximă într-un solvent se numește *solubilitate*, S. Cînd se adaugă o cantitate suficientă de substanță, concentrațiile în cele două faze devin egale cu S (1) și $S(2)$, soluțiile sînt saturate; din legea de repartiție rezultă ecuațiile:

$$(a^x)\ (1)/(a^x)\ (2) = S(1)/S(2) = K_{rep}, \tag{8.82}$$

$$c(1)/c(2) = S(1)/S(2). \tag{8.83}$$

Relația (8.83) se aplică pentru soluții diluate, respectiv cînd solubilitățile sînt foarte mici.

Relațiile (8.82) și (8.83) se utilizează adesea pentru a determina solubilitatea substanței dizolvate într-unul din solvenți (de obicei solventul în care substanța dizolvată este mai solubilă), cînd se cunoaște solubilitatea în alt solvent și constanta de repartiție.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu clasic de verificare a legii de repartiție este dizolvarea iodului în apă și tetraclorură de carbon (tabelul 8.8). Se observă că raportul $c(1)/c(2)$ se menține constant atunci cînd concentrația crește de circa 6 ori. De asemenea se observă că raportul $S(1)/S(2)$ este egal cu raportul $c(1)/c(2)$, adică cu coeficientul de repartiție, K_{rep}.

Tabelul 8.8

Repartiția iodului între apă ($c(1)$) *și* CCl_4($c(2)$) *la* 25°C

$c(1)$, mol/l	$c(2)$, mol/l	$K_{rep} = c(1)/c(2)$
0,0000516	0,0044	0,0117
0,0001276	0,0109	0,0117
0,0002913	0,0256	0,0113
S (apă) = 0,001334 $S(CCl_4)$ = 0,1196 $K_{rep} = S$ (apă)/$S(CCl_4)$ = 0,0111		

Legea de repartiție are numeroase *aplicații în procesele metalurgice.* Astfel, fonta și zgura, oțelul și zgura sau zgura și mata sînt perechi de lichide nemiscibile, între care se repartizează diferite substanțe. Prin alegerea unei zguri potrivite se pot elimina din oțel impurități periculoase ca sulf, fosfor, oxigen, deoarece impuritățile se repartizează între oțel și zgură după legea de repartiție.

De exemplu, pentru sulf la 1 600°C se aplică relația:

$$(\%S)/[\%S] = K_{rep}(S),$$

unde: $(\%S)$ sînt procente în greutate sulf în zgură, iar $[\%S]$ — procente în greutate sulf în fier. Constanta de repartiție are valoarea: $K_{rep}(S) = 4$. Dacă se micșorează printr-un mijloc oarecare sulful din zgură $(\%S)$, atunci se va micșora și sulful din fier, $[\%S]$ o parte din acesta dizolvîndu-se în zgură, pînă cînd se obține din nou valoarea constantă K_{rep} (S). Prin oxidarea sulfului cu aer, împrospătarea zgurii sau mărirea cantității de zgură, se poate deci realiza în condiții industriale un oțel cu cît mai puține impurități.

Legea de repartiție este utilizată și ca o metodă de calcul a activității termodinamice. Din relația (8.79) se poate calcula spre exemplu activitatea substanței dizolvate în solventul 1, dacă se cunoaște K_{rep} și activitatea substanței dizolvate în cel de al doilea solvent.

8.7. SOLUBILITATEA GAZELOR ÎN LICHIDE ȘI SOLIDE

Soluțiile lichid (sau solid)-gaz fiind de obicei soluții diluate, pot fi tratate cu ajutorul *legii lui* Henry (v. ec. 7.21), scrisă sub forma:

$$x_i = K'_H \cdot p_i, \tag{8.84}$$

unde: $K'_H = 1/K_H$ este constanta inversă a lui Henry, iar x_i — fracția molară a gazului în soluție, respectiv *solubilitatea gazului.*

Dependența solubilității de temperatură poate fi dedusă astfel: deoarece la echilibru $\mu_2(l) = \mu_2(v)$ și conform relațiilor (7.16) și (7.22) $\mu_2(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln x_2$, $\mu_2(v) = \mu_2^{op} + RT \ln p_2$, rezultă

$$\ln (x_2/p_2) = (\mu_2^{op} - \mu_2^*(l))/RT,$$

sau notînd $\Delta\mu^\circ = \mu_2^*(l) - \mu_2^{op}$ obținem:

$$K'_H = x_2/p_2 = \exp(-\Delta\mu^\circ/RT). \qquad (8.75)$$

Ținînd seama de forma diferențială a *ecuației* Gibbs-Helmholtz (v. ec. 5.31) se poate scrie:

$$\mathrm{d}\ln K'_H/\mathrm{d}T = \Delta^{diz}H/RT^2, \qquad (8.76)$$

unde $\Delta^{diz}H$ este entalpia de dizolvare molară.

Prin integrare se obține:

$$\ln K'_H = -\Delta^{diz}H/RT + const., \qquad (8.77)$$

astfel încît $\Delta^{diz}H$ se obține din partea dreptei $\log K'_H = f(1/T)$.

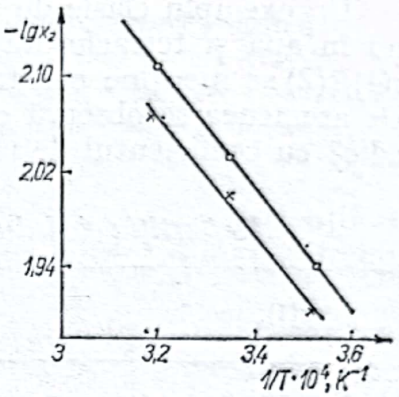


Fig. 8.8. Solubilitatea CO_2: (×) — în toulen; (○) — în metilciclohexan.

Dizolvarea gazelor în apă este adeseori exotermă (ca și condensarea vaporilor), deci K_H scade cu creșterea temperaturii; de exemplu, la dizolvarea CO_2 în apă sau în solvenți organici, unde $\Delta^{diz}H < 0$ (fig. 8.8) se observă că solubilitatea x_2 scade cînd temperatura crește. În metale topite și în săruri topite, dizolvarea gazelor este însoțită de regulă de absorbție de căldură, necesară disocierii moleculelor, așa încît solubilitatea crește cu creșterea temperaturii.

Partea a III-a

ECHILIBRUL DE FAZE ÎN SISTEME ETEROGENE

Capitolul 9

TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ. SISTEME MONOCOMPONENTE

9.1. LEGEA FAZELOR

Echilibrul între faze în sistemele eterogene poate fi studiat cu ajutorul *legii fazelor* dedusă de J. W. Gibbs în 1876. S-a arătat (cap. 1) că *faza* este o porțiune omogenă și despărțită de restul sistemului printr-una sau mai multe suprafețe de separare. La un sistem eterogen apare o separare a fazelor prin suprafețe (interfețe) la care proprietățile variază brusc.

Echilibrul termodinamic între faze odată stabilit, nu depinde de cantitatea de substanță din fazele în echilibru. Astfel, la echilibrul lichid-vapori, chiar cîteva picături de lichid sînt suficiente pentru atingerea presiunii de saturație a vaporilor. Deci variația de masă a fazelor nu modifică mărimile de echilibru.

Se va nota cu f — *numărul de faze* în echilibru.

Numărul de componenți c reprezintă numărul minim de substanțe (sau specii chimice) cu care se poate constitui sistemul. Dacă *între substanțe au loc reacții chimice*, atunci c rezultă din *diferența între numărul de substanțe și numărul de reacții chimice*. De exemplu, în sistemul $CaCO_3$, CaO și CO_2 are loc reacția.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \text{ și deci } c = 3 - 1 = 2.$$

În cazul cînd *componenții sistemului sînt ioni*, numărul de componenți c rezultă prin *scăderea numărului de relații de electroneutralitate*. De exemplu, soluția apoasă de NaCl deși conține 5 specii chimice (Na^+, Cl^-, H^+, OH^-, molecule nedisociate de H_2O) are $c = 2$; este suficient să știm concentrația de NaCl și H_2O pentru a stabili compoziția oricărei faze la echilibru.

Numărul gradelor termodinamice de libertate sau *varianța* sistemului, v reprezintă numărul parametrilor intensivi — P, T și compoziție — care definesc starea sistemului la echilibru. Varianța înseamnă practic *numărul de parametri care pot fi modificați independent fără să se schimbe numărul de faze din sistem* (să nu apară sau să dispară o fază).

Legea fazelor implică o relație între varianța sistemului v, numărul de componenți c și numărul de faze f:

$$v = c - f + 2. \tag{9.1}$$

Cifra 2 reprezintă numărul variabilelor în afară de compoziție, care în termodinamica fenomenologică sînt P și T.

Pentru *demonstrarea relației legii fazelor* se face apel la următoarea regulă matematică: într-un sistem de ecuații, numărul de variabile independente este egal cu numărul total de variabile minus numărul de ecuații. Într-un sistem cu c componenți și f faze, compoziția fiecărei faze e definită prin $(c - 1)$

Scanned with OKEN Scanner

parametri de concentrație, deoarece concentrațiile sînt legate între ele printr-o ecuație, de exemplu $\Sigma x_i = 1$. Pentru cele f faze, numărul de parametri este:

$$f(c-1) + 2(P \text{ și } T). \tag{9.2}$$

Să găsim numărul de ecuații (condiții de echilibru) care se pot stabili într-un sistem cu c componenți și f faze. La echilibru, potențialul chimic al unui component trebuie să fie același în toate fazele, adică $\Delta\mu_i = 0$. Putem deci scrie:

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)};\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)} \ldots \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(f)}, \\ &\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)};\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)} \ldots \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(f)}, \\ &\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)};\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(3)} \ldots \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(f)}, \end{aligned} \tag{9.3}$$

unde indicele inferior se referă la componenți, iar cel superior — la faze. Numărînd ecuațiile de mai sus se obține:

$$c(f-1). \tag{9.4}$$

Scăzînd numărul de ecuații (9.4) din numărul total de variabile (9.2) se obține legea fazelor (ec. 9.1).

Numărul maxim de faze ce pot exista în echilibru rezultă cînd $v = 0$. Deci $c - f + 2 = 0$ și:

$$f_{max} = c + 2. \tag{9.5}$$

Legea fazelor s-a dedus în ipoteza că *fiecare component poate trece liber dintr-o fază în alta*. Ea nu se aplică atunci cînd nu se respectă această condiție, de exemplu, în sisteme conținînd soluții separate prin membrane semipermeabile.

Studiul echilibrelor eterogene se face cu ajutorul *diagramelor de echilibru* denumite și *diagrame de fază* sau *diagrame de stare*.

9.2. DIAGRAME DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR MONOCOMPONENTE

Echilibrele de fază se pot reprezenta în diagrame în care fiecare *punct* caracterizează o stare a sistemului și se numește *punct figurativ*.

Din egalitatea potențialelor chimice în cele trei faze posibile (solid, lichid, vapori) rezultă că existența lor simultană nu poate fi posibilă decît la o anumită temperatură și presiune — punctul triplu O din figura 9.1. La punctul triplu orice modificare a presiunii sau temperaturii duce la dispariția a cel puțin unei faze (echilibru invariant, $v = 3 - f = 0$). Rezultă că starea sistemului monocomponent se poate reprezenta simplu în diagrame de echilibru $P - T$, la $V = const.$

În figura 9.1 este reprezentată diagrama simplificată a apei. Curbele OM, ON și OC împart diagrama de echilibru în trei domenii corespunzătoare celor trei stări de agregare: solid, lichid și vapori. Pentru toate punctele figurative cuprinse în cele trei domenii, sistemul este monofazic. Aplicînd legea fazelor se obține: $v = 3 - f = 2$. Sistemul are două grade de libertate, este *bivariant*. În aceste domenii *se poate deci modifica arbitrar atît temperatura cît și presiunea fără să apară o nouă fază*.

Punctele situate pe curbele OM, ON și OC sînt bifazice și sistemul este *monovariant* după cum rezultă din legea fazelor: $v = 3 - f = 1$.

Scanned with OKEN Scanner

Într-adevăr, în aceste cazuri *se poate modifica arbitrar numai un singur parametru*, fie temperatura, fie presiunea. Dacă modificăm arbitrar ambii parametri, una din cele două faze va dispărea.

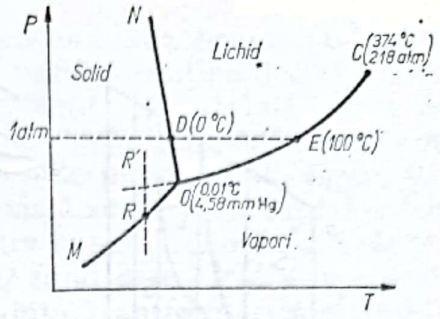


Fig. 9.1. Diagrama de echilibru a apei.

Curba *OC* redă dependența de temperatură a tensiunii de vapori a lichidului și se numește *curba de vaporizare*. Toate punctele de pe această curbă corespund condițiilor în care faza lichidă este în echilibru cu faza de vapori. *C* este punctul final al curbei lichid-vapori și respectiv *punctul critic* al apei (v. capitolul 6); la temperaturi mai mari decît $t = 374°C$, nici o presiune nu poate transforma vaporii de apă în lichid.

Celelalte două curbe, corespunzînd echilibrului solid-lichid și solid-vapori sînt nelimitate. De exemplu, deși *curba de topire ON* a fost determinată experimental pînă la presiuni foarte mari, nu s-a observat existența unui punct critic de topire.

Temperatura de topire variază mult mai puțin în funcție de presiune decît temperatura de fierbere, adică panta curbei *ON* este foarte mare. Această comportare va fi explicată mai departe cu ajutorul *ecuației* Clausius-Clapeyron (ec. 9.11). La majoritatea substanțelor temperatura de topire crește cu creșterea presiunii (pantă pozitivă). Scăderea temperaturii de topire (pantă negativă) este întîlnită numai la cîteva substanțe (apa, Si, Ge, Sb, Bi și altele).

Curba *OM* este *curba de sublimare*, care descrie dependența temperaturii de sublimare de presiune. Ea are panta mai mare decît curba de vaporizare (vezi § 9.3.1.).

Linia punctată din prelungirea curbei de vaporizare reprezintă starea metastabilă de subrăcire a apei. În această stare, apa se menține lichidă sub temperatura ei de înghețare. Presiunea de vapori a lichidului subrăcit (punctul *R'*) este mai mare decît presiunea de vapori a cristalelor (punctul *R*) la aceeași temperatură. Aceasta indică faptul că lichidul subrăcit este termodinamic nestabil față de faza cristalină.

Pe diagramă sînt reprezentate și punctele normale de topire și de fierbere ale apei (punctele *D* și *E*) aflate pe izobara de 1 atm.

Dacă punctul triplu *O* este situat deasupra presiunii de 1 atm, izobara de 1 atm va intersecta numai curba de sublimare și substanța va trece din solid direct în stare de vapori. De exemplu, diagrama de echilibru a CO_2 (fig. 9.2) arată că zăpada carbonică sublimează în punctul *F*. Ca să se obțină CO_2 lichid sînt necesare condiții experimentale de presiuni mai mari ca 5 atm (deasupra punctului triplu *O*).

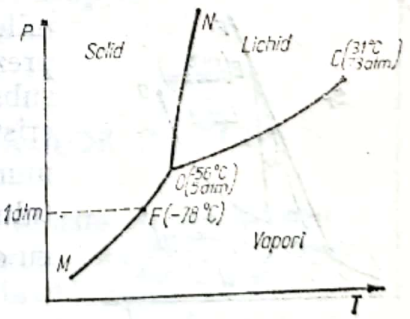


Fig. 9.2. Diagrama *P-T* a CO_2.

Diagramele de echilibru *P-T* permit să determinăm numărul și natura fazelor posibile în anumite condiții. Ele totuși nu ilustrează și schimbările de volum la transformarea unei faze în alta, care pot fi considerabile în special la transformările lichid-vapori și solid-vapori.

Scanned with OKEN Scanner

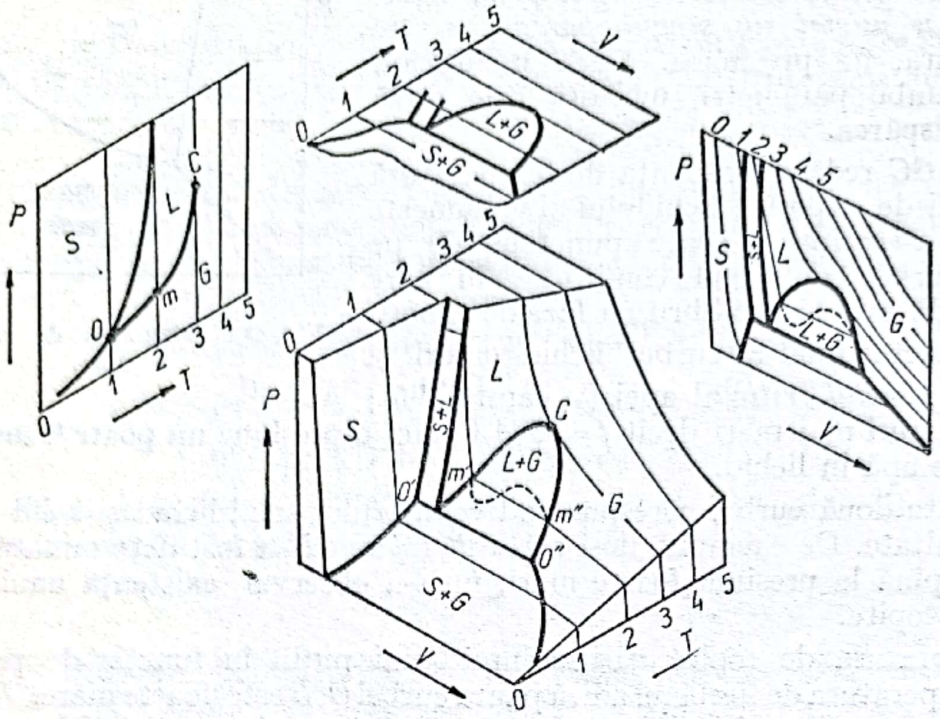


Fig. 9.3. Diagrama tridimensională a CO_2 și proiecțiile plane *P-T*, *P-V* și *V-T*.

Pentru a ilustra grafic legătura între parametrii de stare P, V și T se utilizează *diagrame de echilibru tridimensionale*, într-un sistem de coordonate cu 3 axe rectangulare. Figura 9.3. prezintă diagrama tridimensională pentru CO_2; punctele experimentale se găsesc pe suprafețele S, L, G, corespunzînd fazelor solid, lichid și vapori. Punctele care nu se găsesc pe aceste suprafețe nu au o semnificație fizică, deoarece orice fază la valori date ale presiunii și temperaturii are un singur volum posibil. La temperatura critică suprafețele L și G trec continuu una în alta.

La o transformare de fază volumul molar se schimbă brusc și corespunzător are loc trecerea de la suprafața vechii faze la suprafața noii faze în diagrama de echilibru completă. Liniile drepte care unesc punctele figurative ale fazelor diferite la aceiași P și T formează suprafețele $S + L$, $S + G$, $L + G$. Fazele corespunzînd punctelor legate prin aceste linii, spre exemplu, punctele m' și m'', sînt în echilibru.

Diagramele de echilibru tridimensionale se utilizează mai rar datorită complexității lor. În mod obișnuit se lucrează cu proiecțiile plane din figura 9.3., dintre care diagrama bidimensională *P-T* este cea mai folosită.

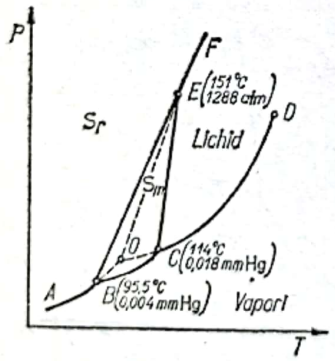


Fig. 9.4. Diagrama de echilibru a sulfului.

În *diagrama sulfului* (fig. 9.4) sînt redate domeniile de existență a celor patru faze posibile. Sulful prezintă fenomenul de *polimorfism* — proprietatea substanțelor solide de a exista în mai multe forme cristaline numite *stări polimorfe* (la elemente se mai numesc și *forme alotrope*). Formele alotrope ale sulfului sînt sulf rombic S_r și sulf monoclinic S_m, ambele cu cicluri de 8 atomi în moleculă.

În diagrama de echilibru există 4 domenii monofazice bivariante, separate prin cele 6 curbe de echilibru: AB — sublimarea S_r, BC — sublimarea S_m,

CD — vaporizare, CE — topirea S_m, BE — transformarea polimorfă în stare solidă $S_r \rightarrow S_m$ și EF — topirea S_r. Diagrama sulfului conține deci 3 puncte triple (punctele B, C și E). La temperatura ambiantă este stabilă forma S_r, iar peste 95,5°C devine stabilă forma S_m. Dacă încălzirea sulfului rombic se face rapid, diagrama de echilibru va urma liniile punctate din figura 9.4. Există în plus un alt punct triplu O, în care coexistă sulf rombic supraîncălzit, sulf lichid subrăcit și vapori suprasaturați relativ la sulf monoclinic. Cele trei faze formează un sistem metastabil, punctul O fiind *punct triplu metastabil*. În același timp, curbele OA, OD și OF reprezintă transformări metastabile în care participă fazele: S_r, lichid subrăcit și vapori.

Există numeroase alte substanțe care prezintă fenomenul de polimorfism, cum ar fi fosforul ($P_{roșu}$, P_{alb} — formele I și II), carbonul *(grafit, diamant)*, staniul, carbonatul de calciu și altele.

Un exemplu, remarcabil îl constituie existența a 6 forme polimorfe de gheață, dintre care numai gheața I, forma la temperatura și presiunea normală, are panta curbei de topire negativă. Diagrama completă a apei relevă posibilitatea existenței apei lichide la presiuni ridicate, pînă la — 22°C cînd se formează gheața III (punct triplu la $t = -22$°C și $p = 2115$ atm). Gheața III, ca și formele de gheață II, V, VI și VII (gheața IV nu există), se caracterizează prin densitate mai mare ca a apei lichide și în consecință, pantele curbelor de topire ale tuturor formelor polimorfe cu excepția gheții I sînt pozitive.

În general, cînd formele polimorfe I și II ale unei substanțe sînt stabile, pot avea loc *tranziții enantiotrope*, adică atît transformarea $I \rightarrow II$ cît și transformarea $II \rightarrow I$ se pot petrece *spontan*. Acesta este cazul formelor polimorfe S_r și S_m, punctul B din diagrama de echilibru fiind punct de enantiotropie. Sub 95,5°C presiunea de vapori a sulfului rombic este mai mare decît a sulfului monoclinic și se produce tranziția spontană $S_m \rightarrow S_r$, iar peste 95,5°C valorile presiunilor de vapori sînt inversate și are loc transformarea $S_r \rightarrow S_m$.

Dacă una din formele polimorfe este stabilă, iar cealaltă metastabilă, are loc în mod spontan numai *tranziția monotropă: I (metastabil) → II (stabil)*.

Tranzițiile monotrope se produc spontan numai într-o direcție, cum este de exemplu transformarea din diagrama fosforului: $P_{alb\ I}$ *(metastabil)* → → P_{rosu} *(stabil)*.

La toate transformările în care participă forme polimorfe stabile și metastabile se aplică *regula treptelor a lui* Ostwald: „cînd sînt posibile un număr de tranziții de fază de la forme mai puțin stabile la altele mai stabile, se formează întîi formele metastabile și apoi cele din ce în ce mai stabile". De exemplu, dacă plecăm de la sulf lichid subrăcit cristalizează mai întîi forma mai puțin stabilă (S_m), care după ce a fost păstrată un timp la temperatură constantă se transformă în forma stabilă (S_r).

9.3. TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ

Transformări de fază reprezintă nu numai *transformările dintr-o stare de agregare în alta* și *transformările polimorfe*, dar și *transformări speciale ca trecerea de la feromagnetism la paramagnetism*, de la *conducție normală la supraconductibilitate* etc. Ehrenfest (1933) le-a numit pe acestea din urmă — *transformări de ordinul II*, spre deosebire de transformările de stare de agregare și polimorfe, care sînt de ordinul I.

Scanned with OKEN Scanner

Ordinul transformării de fază este dat de ordinul derivatei variației entalpiei libere ΔG, care prezintă discontinuități la punctul de transformare, iar toate derivatele ce o preced sînt continue. Transformările de fază sînt tratate ca *echilibre termodinamice în sisteme închise*, deoarece în timpul transformării masa totală rămîne constantă și există numai transfer de masă dintr-o fază în cealaltă.

Ținînd cont de relațiile (5.75) și (5.23):

$$(\partial \Delta G/\partial T)_p = -\Delta S \text{ și } (\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V,$$

rezultă că la transformările de ordinul I vor fi variații de entropie și de volum, iar aceste variații presupun un schimb de căldură cu exteriorul — entalpia de transformare $\Delta^{tr}H$. *Transformările de ordinul II au loc fără variații de entropie și de volum.*

9.3.1. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ DE ORDINUL I. LEGEA CLAUSIUS-CLAPEYRON

La o transformare dintr-o stare de agregare în alta sau la o transformare polimorfă potențialele chimice în cele două faze aflate în echilibru sînt identice (condiția (5.60)) și atunci $\Delta G_{T,P} = 0$. Dacă G_1 și G_2 sînt entalpiile libere molare în cele două faze rezultă:

$$G_1 = G_2. \tag{9.6}$$

Dacă echilibrul de fază se deplasează (se modifică P și respectiv T) va exista din nou egalitatea entalpiilor libere ale substanței în cele două faze:

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2 \quad (9.7) \quad \text{respectiv } dG_1 = dG_2. \tag{9.8}$$

Pe baza dependenței entalpiei libere de temperatură și presiune (rel. (5.17)) se obține:

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP, \tag{9.9}$$

$$dP/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1) = \Delta^{tr}S/\Delta^{tr}V, \tag{9.10}$$

unde: $\Delta^{tr}S$ este entropia de transformare, iar $\Delta^{tr}V$ — variația de volum la transformarea de fază.

Dar entropia de transformare este:

$$\Delta^{tr}S = \Delta^{tr}H/T_{tr} \qquad \text{ec. (4.54)}$$

Se obține astfel ecuația transformărilor de fază de ordinul I cunoscută sub numele de *ecuația* Clausius-Clapeyron:

$$dP/dT = \Delta^{tr}H/(T\Delta^{tr}V). \tag{9.11}$$

Aceasta este ecuația diferențială a curbelor $P = f(T)$ din diagramele de echilibru prezentate în cap. 9.2, indiferent de natura fazelor în echilibru.

9.3.1.1. Topirea. Transformările polimorfe

Cunoscînd o pereche de valori ale presiunii și temperaturii la topire P_1, T_1, rezultă din integrarea *ecuației* Clausius-Clapeyron presiunea P_2 necesară ca temperatura de topire să ia o anumită valoare T_2:

$$P_2 = P_1 + (\Delta^{tr}H/\Delta^{tr}V) \ln (T_2/T_1). \tag{9.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

În relația (9.12) variația de volum la topire este diferența volumelor molare: $\Delta^{tr}V = V_l - V_s$, iar entalpia de topire s-a considerat constantă pe intervalul de temperatură pe care s-a efectuat integrarea.

Ecuația Clausius-Clapeyron permite calculul pantelor dP/dT ale curbelor de topire din diagramele de echilibru. Aceste pante sînt în general foarte mari, deoarece variația de volum la topire este foarte mică.

Variația temperaturii de topire cu presiunea (dT/dP) este exprimată de *ecuația lui* Clausius-Clapeyron inversată:

$$dT/dP = T(V_l - V_s)/\Delta^t H. \tag{9.13}$$

Cum în general $V_l > V_s$ (volumul crește la topire) și $\Delta^t H$ este întotdeauna pozitivă, rezultă că *pentru majoritatea substanțelor temperatura de topire crește cu creșterea presiunii.*

Pentru topirea gheții înlocuind în relația (9.13) valorile $\Delta^t H = 1\,435$ cal/mol, $V_l = 18$ cm³/mol și $V_s = 19{,}63$ cm³/mol se obține $dT/dP = -7{,}5 \cdot 10^{-3}$ grad/atm, cazul apei fiind o excepție unde temperatura de topire descrește cu presiunea (vezi și înclinarea curbei *ON* din fig. 9.1). Practic rezultă că presiunea influențează relativ puțin temperatura de topire.

Transformările polimorfe solid-solid reprezintă tot transformări între faze condensate ca și echilibrele solid-lichid și au loc de asemenea cu variații mici de volum la temperatura de transformare.

Pentru echilibrul: *Solid (forma α)* $\rightleftharpoons$ *Solid (forma β)* se aplică *relația* Clausius-Clapeyron în forma

$$dT/dP = T(V_\beta - V_\alpha)/\Delta^{tr}H. \tag{9.14}$$

Forma α este stabilă la temperatură mai scăzută decît T_{tr}, iar forma β este stabilă peste T_{tr}. În acest caz, în relația (9.14) entalpia de transformare polimorfă $\Delta^{tr}H$ are întotdeauna valori pozitive și nu depășește în general 1 kcal/mol.

În condiții normale o substanță poate avea pînă la 10 forme polimorfe, astfel că există o mare varietate de transformări polimorfe, foarte numeroase fiind transformările din stare amorfă în stare cristalină și invers.

Ordinul de mărime pentru raportul dT/dP este aproximativ același ca la topire. De exemplu, transformarea Fe(α)→Fe(γ) la presiune atmosferică are loc la 910°C cu $\Delta^{tr}H = 215$ cal/at.gram. Densitatea Fe(α) este 7,571 g/cm³, iar a Fe (γ) este 7,633 g/cm³. Variația de volum ($M_{Fe} = 55{,}85$) va fi:

$$\Delta^{tr}V = V_{Fe_\gamma} - V_{Fe_\alpha} = 55{,}85(1/7{,}633 - 1/7{,}571) = -0{,}06 \text{ cm}^3/\text{at} \cdot \text{gram},$$

iar $dT/dP = -8{,}0 \cdot 10^{-3}$ grad/atm.

De menționat că există unele transformări polimorfe care sînt de ordinul *II*.

9.3.1.2. Vaporizarea și sublimarea

Plecînd de la *ecuația lui* Clausius-Clapeyron pentru echilibrul lichid-vapori: $dP/dT = \Delta^v H/(T(V_v - V_l))$, pentru că volumul gazului V_v este mult mai mare decît volumul lichidului V_l, rezultă că raportul dP/dT este foarte mic; panta curbei de vaporizare va fi cu mult mai mică decît panta curbei de topire (v. fig. 9.1). Corespunzător, *temperatura de vaporizare va crește întotdeauna cu presiunea.*

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, apa fierbe la 100°C, $\Delta^v H = 10{,}25$ kcal/mol, $V_v = 29\,745$ cm³/mol, iar $V_l = 18{,}016$ cm³/mol. Înlocuind aceste date în *ecuația* Clausius-Clapeyron se obține $dT/dP = 27{,}7$ grad/atm, o valoare de cîteva mii de ori mai mare decît la transformările în faze condensate (topire sau transformări polimorfe). Calculul este aproximativ deoarece s-a considerat temperatura de transformare fixă și $\Delta^v H = constant$, dar pentru presiuni apropiate de presiunea atmosferică eroarea este mică.

O integrare riguroasă a ecuației diferențiale Clausius-Clapeyron pentru vaporizare este dificil de realizat, necesitînd cunoașterea funcțiilor $\Delta^v H = f(T)$, $V_v = f(T)$ și $V_l = f(T)$ — funcții complicate, care depind de natura substanței care fierbe. La temperaturi mult mai scăzute decît T_{critic}, în condițiile în care volumul molar al lichidului poate fi neglijat în raport cu volumul molar al vaporilor, diferența $\Delta^v V \approx V_v$. Considerînd vaporii drept gaze ideale, $V_v = RT/P$, se obține: $dP/(P \cdot dT) = \Delta^v H/RT^2$, sau

$$d \ln P/dT = \Delta^v H/RT^2. \qquad (9.15)$$

Ecuația (9.15) arată că *presiunea de vapori a unui lichid crește exponențial cu temperatura* (fig. 9.5).

Solidele, ca și lichidele, au o anumită presiune de vapori la o temperatură dată. S-a arătat că substanțele care au la punctul triplu presiunea de vapori mai mare decît 1 atm, *sublimează* în condiții normale. Astfel de substanțe, cum ar fi CO_2, S, naftalina, iodul, acidul benzoic etc. se purifică prin sublimare.

Dacă în *ecuația* Clausius-Clapeyron a curbei de sublimare: $dP/dT = \Delta^{su} H/T(V_v - V_s)$ neglijăm volumul solidului V_s, $V_v - V_s \approx V_v$ și considerăm vaporii ca gaze ideale, se obține:

$$dP/dT = P \cdot \Delta^{su} H/RT^2 \qquad (9.16)$$

$$\text{sau } d \ln P/dT = \Delta^{su} H/RT^2. \qquad (9.17)$$

Ecuația (9.16) corelată cu ecuația similară pentru lichid-vapori dă posibilitatea comparării pantelor curbelor de vaporizare și de sublimare în punctul triplu din diagrama de echilibru, deoarece în acest punct $P_{solid} = P_{lichid} = P$ și $T_{subl} = T_{vap} = T$:

$$dP_{solid}/dT = P_{solid} \cdot \Delta^{su} H/RT^2_{subl},$$
$$dP_{lichid}/dT = P_{lichid} \cdot \Delta^{v} H/RT^2_{vap}.$$

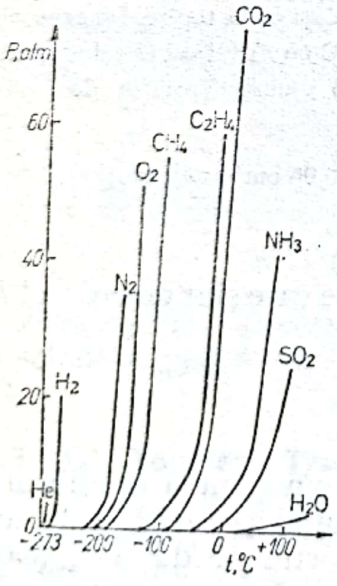


Fig. 9.5. Dependența *P-t* la vaporizarea unor substanțe.

Pe baza aplicării *legii* lui Hess în punctul triplu:

$$\Delta^{su} H = \Delta^t H + \Delta^v H,$$

rezultă că întotdeauna $dP_{solid}/dT > dP_{lichid}/dT$ și deci întotdeauna curba de sublimare are o pantă mai mare în apropierea punctului triplu decît curba de vaporizare.

Ecuațiile (9.15) și (9.17) au avantajul simplității permițînd aflarea temperaturii de vaporizare sau sublimare la diferite presiuni, fără a cunoaște volumele molare ale vaporilor, lichidului sau solidului.

Scanned with OKEN Scanner

Prin integrare se obține *ecuația presiunilor de vapori:*

$$\ln P = \int (\Delta H/RT^2)\mathrm{d}T + C, \tag{9.18}$$

unde: C este o constantă de integrare: ΔH — entalpia de vaporizare $\Delta^v H$ sau entalpia de sublimare $\Delta^{su} H$.

Ecuația (9.18) dă posibilitatea evaluării presiunilor de vapori ale lichidelor sau solidelor și are numeroase aplicații în calcule tehnice.

Într-o primă aproximare, relația (9.18) se integrează simplu pe un interval nu prea mare de temperatură, considerînd ΔH = *constant:*

$$\ln\ (P_2/P_1) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2) \tag{9.19}$$

sau

$$\log\ (P_2/P_1) = (\Delta H/4{,}576)(1/T_1 - 1/T_2). \tag{9.20}$$

Dacă se cunoaște căldura de vaporizare sau de sublimare și tensiunea de vapori P_1 la temperatura T_1, din ecuațiile (9.19) — (9.20) se poate obține tensiunea de vapori P_2 la temperatura T_2. În cazul fierberii apei la 100°C, tensiunea de vapori este 760 mm Hg. Pentru temperatura de 90°C se obține tensiunea de vapori 529 mm Hg, valoare care concordă satisfăcător cu datele experimentale (526 mm Hg).

Relația (9.20) poate fi scrisă și în forma:

$$\log\ P = -\ (\Delta H/2{,}303\ R)(1/T) + const., \tag{9.21}$$

sau sub forma *ecuației Wrede-August:*

$$\log\ P = A - B/T. \tag{9.22}$$

La substanțele care fierb sau sublimează la temperaturi înalte cum sînt metalele, determinarea calorimetrică a căldurilor de transformare $\Delta^v H$ și $\Delta^{su} H$ este dificilă și de cele mai multe ori aceste mărimi se determină din măsurători de presiuni de vapori.

În figura 9.6. este reprezentată variația presiunii de vapori a zincului lichid în funcție de temperatură. Se observă o dependență liniară între log P și reciproca temperaturii $1/T$, deci în intervalul de temperatură considerat, *relația* W r e d e-A u g u s t (9.22) se verifică mulțumitor. Din panta dreptei astfel obținute se poate calcula entalpia de vaporizare a zincului. S-a găsit $\Delta^v H = -\ 2{,}303\ R\ \mathrm{tg}\ \alpha = 28{,}4$ kcal/mol.

Pentru a determina constanta de integrare din relația (9.21) se poate folosi *regula lui* T r o u t o n (v. ec. (4.54, *a*)). Înlocuind $P = 1$ atm și $\Delta^v H/T_{vap} = 21{,}3$ cal/(mol · grad) se obține valoarea *const.* = 4,59, iar relația devine:

$$\log P\,(\mathrm{atm}) = -\ \Delta^v H/(4{,}576\ T) + 4{,}59. \tag{9.23}$$

Expresia (9.23) permite calculul presiunii de vapori a lichidelor, cunoscînd entalpia molară de vaporizare $\Delta^v H$ la temperatura de fierbere. Ecuația (9.23) are aceleași limite de valabilitate ca și *relația* lui T r o u t o n pe care se bazează (vezi § 4.3.3).

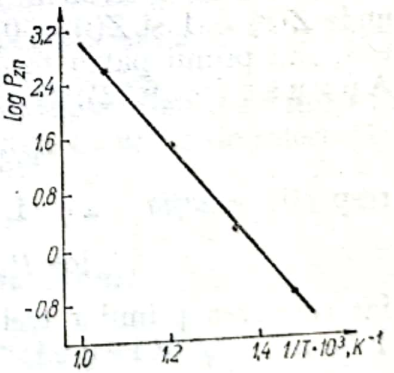


Fig. 9.6. Dependența lg P-$1/T$ pentru vaporizarea Zn lichid.

Totuși, experimetal s-a constatat că reprezentările grafice log P-$1/T$ prezintă abateri de la liniaritate, cu atît mai mari cu cît intervalul de temperatură este mai mare. În acest caz general $\Delta^v H$ nu mai poate fi considerat constant, depinzînd de temperatură după *legea lui* K i r c h h o f f (ec. 3.52):

$$\Delta^v H = \Delta^v H_0 + \int_0^T \Delta^v C_p \, dT, \tag{9.24}$$

unde: $\Delta^v C_p = C_p(v) - C_p(l)$, iar $\Delta^v H_0$ este o constantă de integrare care are semnificația unei călduri de vaporizare convenționale la 0°K.

Exprimînd $\Delta^v C_p$ ca o funcție de temperatură (vezi și expresia 3.54):

$$\Delta^v C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \ldots$$

după integrare în ec. (9.24) și înlocuire în ec. (9.18) se obține:

$$\ln P = -\frac{\Delta^v H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + const. \tag{9.25}$$

sau

$$\log P = -\frac{\Delta^v H_0}{4{,}576\ T} + \frac{\Delta a}{1{,}987} \log T + \frac{\Delta b}{9{,}15} T + \frac{\Delta c}{27{,}45} T^2 + i. \tag{9.26}$$

O ecuație identică se utilizează și pentru sublimare.

Constanta i se numește *constanta chimică* și poate fi evaluată dintr-o determinare experimentală a tensiunii de vapori la o temperatură dată. Dacă este cunoscută constanta chimică i atunci se poate calcula tensiunea de vapori a lichidelor sau solidelor la orice temperatură cu precizie mai mare decît cu relațiile (9.19) — (9.23).

Dacă se consideră și abaterile de la idealitate ale vaporilor se poate face uz de *factorul de compresibilitate* $Z = PV/RT$ (v. ec. 6.1). Mărimea $\Delta^v V$ din *ecuația* C l a u s i u s-C l a p e y r o n devine egală cu $\Delta ZRT/P$, unde $\Delta Z = Z(g) - Z(l)$, iar ec. (9.11) ia forma:

$$\mathrm{d} \ln P/\mathrm{d}T = \Delta^v H/(RT^2 \Delta Z). \tag{9.27}$$

Prin integrarea relației (9.27) se obține dependența P (T) de forma:

$$\log P = A - B/T - C \log T + DT + ET^2 + \ldots \tag{9.28}$$

Ecuația (9.26) reprezintă un caz particular al ecuației (9.28) în care s-au reținut numai 5 termeni, iar ΔZ_f (valoarea ΔZ la temperatura de fierbere, unde $Z(g) = 1$ și $Z(l) = 0$) are valoarea 1. Trunchierea la primii doi, primii trei, sau primii patru termeni, a ecuației (9.28) duce la *ecuațiile* W r e d e-A u g u s t (ec. 9.22), D u p r é-R a n k i n e:

$$\log P = A - B/T - C \log T, \tag{9.29}$$

respectiv *ecuația* v a n L a a r:

$$\log P = A - B/T - C \log T + DT, \tag{9.30}$$

iar reținerea primilor trei termeni și a celui de al nouălea, duce la *ecuația* P l a n c k și R i e d e l:

$$\log P = A - B/T - C \log T + FT^6. \tag{9.31}$$

Scanned with OKEN Scanner

Au fost propuse și alte relații empirice pentru dependența $P(T)$:
— *relația* Frost-Kalkwarf

$$\log P + G\,P/T = A' - B'/T - C' \log T, \tag{9.32}$$

— *relația* Antoine

$$\log P = A'' - B''/(T + C''). \tag{9.33}$$

Diferitele metode de evaluare a constantelor din ecuațiile (9.22) și (9.29)—(9.33) precum și a valorilor lui Δz sînt discutate în [28].

Pentru determinarea temperaturii de fierbere a lichidelor se utilizează și *metode de calcul comparative* (reguli semiempirice). Aceste metode se bazează pe similaritatea curbelor $P(T)$ ale lichidelor cu proprietăți chimice asemănătoare și puncte de fierbere apropiate.

Regula Ramsay-Young arată că raportul temperaturilor de fierbere a două lichide similare ca proprietăți este constant și nu depinde de presiune. Astfel, dacă două lichide dintr-o serie de omologi au aceeași presiune de vapori la două temperaturi diferite ale lor (vezi și ec. 9.23):

$$\log P_1 = -\,\Delta^v H_1/4{,}576\,T_1 + 4{,}59,$$

$$\log P_2 = -\,\Delta^v H_2/4{,}576\,T_2 + 4{,}59,$$

rezultă:

$$\Delta^v H_1/T_1 = \Delta^v H_2/T_2$$

și respectiv

$$T_1/T_2 \approx \Delta^v H_2/\Delta^v H_1 = const. \tag{9.34}$$

La alte două temperaturi (T_1' și T_2') lichidele au din nou presiune de vapori identică și deci:

$$T_1/T_2 \approx T_1'/T_2' = const. \tag{9.34}$$

Regula Ramsay-Young rezultă ca o *consecință* a *legii lui* Trouton (ec. 4.54, *a*) și consideră raportul căldurilor de vaporizare ale celor două lichide constant la diferite presiuni.

Regula lui Duhring se deduce din expresia (9.34) aplicînd o proprietate a proporțiilor:

$$(T_1' - T_1)/(T_2' - T_2) = T_1/T_2 = T_1'/T_2' = const. \tag{9.35}$$

Cele două relații (9.34) și (9.35) nu mai sînt respectate în cazul lichidelor asociate (alcooli, acizi organici).

Alte metode de calcul comparative au fost stabilite de Othmer, Kireev și alții, în cele mai multe cazuri luîndu-se ca lichid de referință apa.

9.3.1.3. Efectul gazului inert asupra presiunii de vapori

În toate relațiile de mai sus *presiunea de vapori* este rezultatul vaporizării în vid a lichidului considerat. Să urmărim *modificarea tensiunii de vapori la vaporizarea în atmosferă de gaz inert*, insolubil în faza lichidă. În acest caz, în faza de gaz va exista un amestec de molecule din substanța considerată și molecule de gaz inert, în timp ce în faza lichidă este component pur.

Scanned with OKEN Scanner

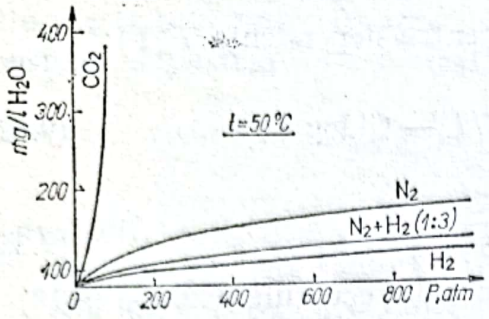


Fig. 9.7. Variația cu presiunea a concentrației vaporilor de apă în gaze comprimate.

Să notăm cu P — presiunea exterioară (totală) deasupra lichidului și cu p — presiunea de vapori. Prin introducerea gazului inert, presiunea exterioară se modifică de la P la $P + \mathrm{d}P$, iar presiunea de vapori de la p la $p + \mathrm{d}p$, temperatura menținîndu-se constantă.

La echilibru potențialul chimic al componentului care se vaporizează este identic în faza lichidă și în faza de vapori, $\mu_i(l) = \mu_i(g)$, $\mathrm{d}G(l) = \mathrm{d}G(g)$, iar la temperatură constantă: $V(l)\,\mathrm{d}P = V(g)\,\mathrm{d}p$ (vezi și ec. 5.17), sau:

$$\mathrm{d}p/\mathrm{d}P = V(l)/V(g) \text{ (ecuația Gibbs-Poynting).} \tag{9.36}$$

Aproximînd o comportare de gaz perfect, relația (9.36) devine:

$$\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}P = V(l)/RT. \tag{9.37}$$

Dacă se presupune că volumul fazei condensate $V(l)$ este independent de presiune și se integrează ecuația (9.37) de la p_0 (presiunea vaporilor saturați în absența gazului inert) la presiunea totală P, se obține:

$$\ln (p/p_0) = V(l) \cdot (P - p_0)/RT. \tag{9.38}$$

Relațiile (9.37) și (9.38) arată că întotdeauna *presiunea de vapori a lichidelor crește cu creșterea presiunii gazului inert.* Remarcăm totuși că pentru calcule tehnologice se pot utiliza cu precizie destul de bună datele tensiunilor de vapori din tabele, care corespund lichidelor pure. Creșterea presiunii în atmosferă de gaz inert devine însemnată numai la presiuni mult mai mari decît presiunea atmosferică. De exemplu, considerînd aerul un gaz inert la $p = 1$ atm, creșterea presiunii de vapori a apei la 25°C este de circa 0,2 mm Hg față de p_0 (la 25°C) = 23,76 mm Hg.

Ecuația Gibbs-Poynting nu consideră interacția dintre gaze și nu depinde de natura gazului inert. În realitate, la presiuni mari trebuie luată în considerare și natura gazului indiferent. Figura 9.7 ilustrează variația presiunii de vapori a apei (exprimată în mg H_2O la litru) cu creșterea presiunii diferitelor gaze prezente. Se observă că în atmosferă de CO_2 creșterea cu presiunea este mai rapidă datorită faptului că CO_2 interacționează cu apa mai puternic decît celelalte gaze.

9.3.2. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ DE ORDINUL II. ECUAȚIILE LUI EHRENFEST

La transformările de ordinul II este zero nu numai variația entalpiei libere, ci și variația de entropie și variația de volum:

$$\Delta^{tr}G = 0; \qquad \Delta^{tr}S = 0; \qquad \Delta^{tr}V = 0. \tag{9.39}$$

Rezultă că și variația de entalpie se anulează, adică:

$$\Delta^{tr}H = 0. \tag{9.40}$$

Condițiile (9.39) — (9.40) respectă *clasificarea termodinamică a transformărilor de fază dată de* Ehrenfest, care arată că la transformările de

ordinul *II* entalpia liberă și derivatele de ordinul întîi sînt continue, iar derivatele de ordin doi sînt funcții discontinue, respectiv:

$$(\partial^2 \Delta^{tr} G/\partial T^2)_P = -(\partial \Delta^{tr} S/\partial T)_P = -\Delta^{tr} C_p/T \neq 0, \quad (9.41)$$

$$(\partial^2 \Delta^{tr} G/\partial P^2)_T = (\partial \Delta^{tr} V/\partial P)_T = -V\Delta^{tr}\chi_T \neq 0, \quad (9.42)$$

$$\partial^2 \Delta^{tr} G/\partial P \partial T = (\partial \Delta^{tr} V/\partial T)_P = V\Delta^{tr}\alpha \neq 0. \quad (9.43)$$

Relațiile (9.41) — (9.43) s-au dedus pe baza expresiilor (5.75), (5.23), (2.42), (2.40), (5.22).

După cum rezultă din relațiile (9.39) ÷ (9.43), la transformările de fază de ordinul *II* nu se schimbă entropia și volumul sistemului, dar C_p, α sau χ_T variază discontinuu în punctul de transformare. Spre deosebire de transformările de ordinul *I* care presupun două faze diferite în echilibru, transformările de ordin *II* au loc în cadrul unei singure faze.

Existența transformărilor de fază de ordinul *II* a fost prima dată ilustrată de transformarea corpurilor feromagnetice în paramagnetice (*punctul* C u r i e). La încălzirea fierului, *punctul* C u r i e apare la $T = 1045$ K, unde valoarea capacității calorice C_p are o scădere bruscă, deși Fe se găsește în aceeași fază solidă — Fe (α) (figura 9.8). Celelalte variații bruște ale capacității calorice din această figură corespund unor transformări de fază de ordin *I*. O alură asemănătoare o are și curba $C_p - T$ la transformarea heliului lichid din forma *I* în forma *II*. La temperaturi foarte scăzute, este stabil He *II* cu proprietăți cu totul deosebite (suprafluiditate, conductibilitate termică de 10^8 ori mai mare decît He *I*).

Din cauza formei curbelor $C_p - T$, aceste transformări de ordin *II* se mai numesc și *transformări lambda*, iar punctul de transformare — *punct* λ. S-au stabilit puncte λ și pentru alte substanțe (halogenuri de amoniu, azotat de sodiu etc.), care prezintă valori maxime atît pentru capacitățile calorice cît și pentru constantele dielectrice.

Transformări de ordinul *II* sînt și apariția supraconductibilității electrice metalelor la temperaturi foarte joase, precum și formarea compușilor intermetalici în unele soluții metalice solide.

Aplicînd *ecuația* C l a u s i u s - C l a p e y r o n la transformări de ordinul *II* se obține o nedeterminare:

$$dP/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1) = \Delta^{tr} S/\Delta^{tr} V = 0/0,$$

care se poate ridica aplicînd *regula lui* L ' H o s p i t a l, derivînd și numărătorul și numitorul în funcție de temperatură sau de presiune:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial S_2/\partial T)_P - (\partial S_1/\partial T)_P}{(\partial V_2/\partial T)_P - (\partial V_1/\partial T)_P} = \frac{\Delta^{tr} C_p}{TV\Delta^{tr}\alpha}, \quad (9.44)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial S_2/\partial P)_T - (\partial S_1/\partial P)_T}{(\partial V_2/\partial P)_T - (\partial V_1/\partial P)_T} = \frac{\Delta^{tr}\alpha}{\Delta^{tr}\chi_T}. \quad (9.45)$$

Parametrii T și V din ec. (9.44) sînt temperatura și volumul la punctul de transformare de fază.

Expresiile (9.44) și (9.45) reprezintă *ecuațiile lui* E h r e n f e s t (1933), care se mai pot scrie:

$$\Delta^{tr} C_p dT - TV\Delta^{tr}\alpha dP = 0, \quad (9.46)$$

$$\Delta^{tr}\alpha dT - \Delta^{tr}\chi_T dP = 0. \quad (9.47)$$

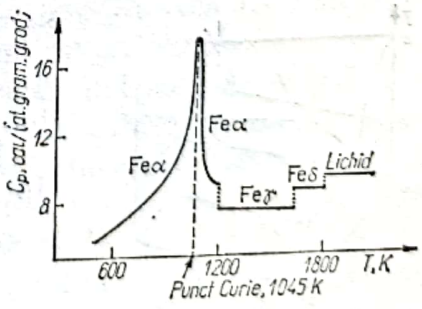


Fig. 9.8. Evidențierea transformării de fază pe ordinul II din variația capacității calorice C_p a fierului cu temperatura.

Capitolul 10

SISTEME MULTICOMPONENTE: ECHILIBRUL SOLID (SAU LICHID)-LICHID

În acest capitol se vor discuta *diagramele de echilibru între fazele condensate (solide și lichide)*. Aceste diagrame se pot clasifica în trei grupe principale:

— sisteme cu miscibilitate totală în stare lichidă și total nemiscibile în stare solidă;

— sisteme cu miscibilitate totală în stare lichidă și cu miscibilitate totală sau parțială în stare solidă (care formează soluții solide);

— sisteme cu miscibilitate parțială în stare lichidă. În acest din urmă caz se vor trata separat și curbele lichid-lichid. De asemenea, în diagramele cu soluții solide apar și curbe de echilibru solid-solid.

10.1. DIAGRAME DE ECHILIBRU ÎN SISTEME BICOMPONENTE

În acest paragraf vom trata principalele tipuri de *diagrame de echilibru solid-lichid*, precum și unele *diagrame de echilibru lichid-lichid*.

Dacă se aplică legea fazelor la un sistem cu doi componenți se obține:

$$v = c - f + 2 = 4 - f, \tag{10.1}$$

ceea ce indică numărul de 3 variabile T, P, compoziție și o diagramă completă de echilibru într-un sistem de coordonate cu 3 dimensiuni.

O diagramă de echilibru simplă în spațiu este arătată în figura 10.1, în care fiecare punct figurativ indică un anumit sistem în echilibru. Suprafețele $a\,b\,f\,e$ și $a\,b\,d\,c$ sînt suprafețele de cristalizare a lui A și a lui B. Între aceste suprafețe și suprafața $g\,h\,i\,j$ coexistă lichid cu cristale de A sau de B. Dedesubtul suprafeței $g\,h\,i\,j$ sistemul conține numai un amestec mecanic de cristale de A și B.

În practică, proprietățile sistemelor în stare condensată variază neînsemnat cu presiunea, astfel că ne interesează mai ales echilibrul solid-lichid la presiune constantă, de obicei la 1 atm. Este suficient să se facă o secțiune în diagrama spațială cu un plan perpendicular pe axa presiunii și se obține o diagramă de echilibru plană T-compoziție, iar legea fazelor devine: $v = 3 - f$.

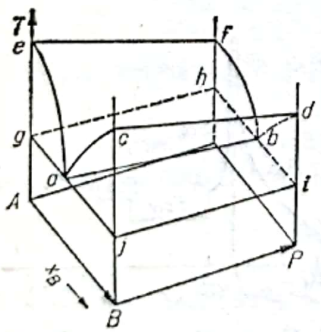


Fig. 10.1. Diagramă spațială de echilibru solid-lichid în sisteme bicomponente.

Dacă un sistem este monofazic, atunci varianța sistemului este egală cu 2, iar dacă sistemul este bifazic, varianța $v = 1$. Dacă sistemul este trifazic, el este invariant ($v = 0$), punctele invariante găsindu-se la intersecția a două curbe monovariante.

În cele ce urmează vor fi descrise principalele tipuri de diagrame de echilibru cu doi componenți.

10.1.1. SISTEME CU UN SINGUR EUTECTIC

În cel mai simplu caz, cei *doi componenți* A și B *ai sistemului sînt total miscibili în stare lichidă, iar în stare solidă nu formează nici soluții solide,*

nici combinații chimice; diagrama de echilibru solid-lichid are forma din figura 10.2.

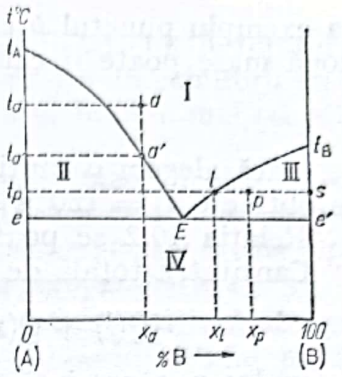


Fig. 10.2. Diagramă cu un singur eutectic.

Pe abscisă sînt reprezentate concentrațiile, iar pe ordonată temperaturile de topire. În practică, concentrațiile se exprimă adesea în procente masice, dar foarte utilizate sînt și fracții molare sau procente molare.

Se știe de la crioscopie (vezi § 8.2.2) că dacă într-o substanță A cu punct de topire t_A se dizolvă o altă substanță B, punctul de solidificare al soluției lichide coboară cu atît mai mult cu cît crește concentrația în B. Cele două linii t_AE și t_BE se numesc *curbele de cristalizare* a lui A, respectiv B, formînd împreună *curba liquidus* t_AEt_B numită astfel deoarece deasupra ei sistemul se găsește în fază lichidă.

Linia orizontală care trece prin E face parte din *curba solidus* $t_Ae\,E\,e't_B$ sub care sistemul este complet în fază solidă. Curbele liquidus și solidus împart diagrama în patru domenii.

În domeniul I sistemul este în stare lichidă (de exemplu punctul figurativ a). În acest caz $f = 1$ și rezultă $v = 2$, deci sistemul este bivariant; se poate varia atît concentrația cît și temperatura fără să apară o nouă fază. Dacă coborîm temperatura pe izologă (linia de compoziție constantă) pînă la punctul a', la această temperatură va apărea primul cristal din substanța A. Deci, pe cele două curbe de cristalizare numărul fazelor este $f = 2$. Aplicînd legea fazelor, se obține $v = 3 - 2 = 1$. Sistemul este *monovariant*, putem varia arbitrar numai un singur parametru, fie concentrația, fie temperatura. De exemplu, la o concentrație aleasă x_a corespunde o temperatură bine determinată $t_{a'}$. Dacă mărim temperatura, de exemplu pînă la t_a, dispare faza solidă.

În domeniile *II* și *III* sînt de asemenea 2 faze și deci $v = 1$. Sistemul este și în acest caz *monovariant*. De exemplu, dacă menținem sistemul de compoziție x_p la temperatura t_p (punctul p), se vor separa două faze: o fază solidă, a cărei compoziție este substanța B în stare pură (punctul s) și o fază lichidă, a cărei compoziție este dată de punctul l.

În punctul E cele două substanțe A și B cristalizează concomitent ca substanțe pure. Punctul E se numește *eutectic*. În punctul eutectic coexistă trei faze: două faze solide și o fază lichidă. Deci, $f = 3$ și numărul gradelor de libertate este $v = 3 - 3 = 0$ (în punctul eutectic sistemul este invariant). Poziția eutecticului este influențată de presiune; modificarea acesteia poate produce modificarea compoziției și a temperaturii eutecticului.

În domeniul IV sistemul se găsește în fază solidă. Deoarece A și B sînt nemiscibile în stare solidă (formează un amestec mecanic), numărul fazelor va fi 2 și sistemul va fi *monovariant*; într-adevăr, în acest domeniu putem varia arbitrar un singur parametru, temperatura. Compoziția fiecărei faze este întotdeauna aceeași, 100% A, respectiv 100% B.

În domeniile *II* și *III*, așa cum s-a arătat, la echilibru se găsesc în prezență două faze: lichidă și solidă. În practică ne interesează adesea să cunoaștem cantitățile $Q(l)$ și $Q(s)$, respectiv masa lichidului și masa solidului. Calculul se poate face ușor cu *regula pîrghiei*, sau *regula segmentelor inverse*. Să luăm

ca exemplu punctul p cu coordonatele x_p și t_p din figura 10.2. Raportul celor două mase poate fi calculat din relația:

$$Q(l)/Q(s) = ps/pl. \qquad (10.2)$$

Dacă alegem o cantitate totală de 200 g A + B și raportul $ps/pl = 3/2$, se obține $Q(l) = 120$ g și $Q(s) = 80$ g.

Relația 10.2 se poate demonstra astfel:

Cantitatea totală de component B este fie

$$[Q(l) + Q(s)] \cdot x_p/100, \text{ fie } Q(s) + Q(l) \cdot x_l/100,$$

unde: x_p reprezintă procentele lui B în amestecul total de lichid + cristale de B, iar x_l — procente de B în faza lichidă. Putem deci egala cele două expresii:

$$[Q(l) + Q(s)] \cdot x_p/100 = Q(s) + Q(l) \cdot x_l/100,$$

de unde:

$$Q(s)\,(100 - x_p) = Q(l)\,(x_p - x_l).$$

Deoarece $100 - x_p = ps$ și $x_p - x_l = pl$, se regăsește ecuația (10.2) în forma:

$$Q(s) \cdot ps = Q(l) \cdot pl.$$

Diagramele de echilibru solid-lichid se construiesc pe baza „curbelor de răcire" (metoda analizei termice). Amestecurile de diferite compoziții se încălzesc pînă la temperaturi mai mari decît temperatura de topire a acestora, după care se înregistrează, la răcire, variația temperaturii în funcție de timp.

În figura 10.3 este prezentat modul de determinare a unei diagrame de echilibru cu un singur eutectic. Curbele de răcire sînt reprezentate în partea stîngă a figurii.

Compoziția 1 se referă la componentul A pur care cristalizează la temperatura T_1. La această temperatură se degajă căldura de cristalizare, temperatura rămîne constantă, iar pe curba de răcire apare un segment orizontal. După ce întreaga probă a cristalizat, răcirea substanței solide este descrisă din nou de o curbă continuă.

Compoziția 2. Topitura conține doi componenți. Prin răcire, la temperatura T_2 lichidul este saturat în component A și se depun din topitură primele cristale din componentul A pur. Din cauza degajării căldurii de cristalizare apare o inflexiune pe curba de răcire. Dar, spre deosebire de topitura *1*, aici

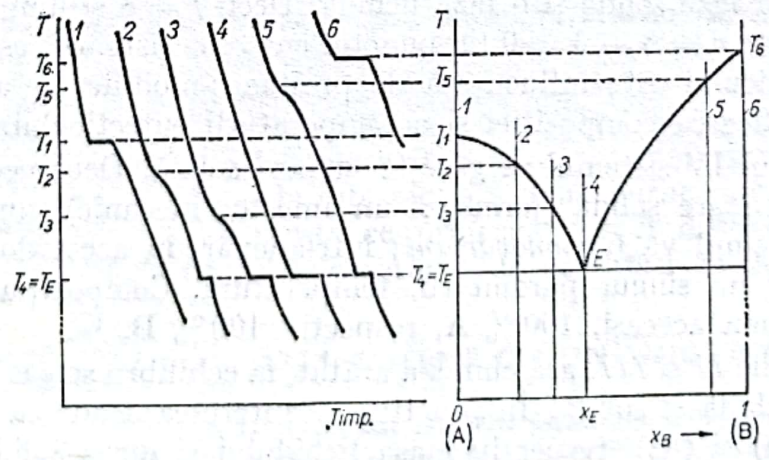


Fig. 10.3. Curbele de răcire în cazul diagramei cu un singur eutectic.

temperatura nu mai rămîne constantă; din cauza solidificării lui A topitura devine din ce în ce mai bogată în B și cristalele de A există în echilibru cu o fază lichidă avînd compoziția variabilă. Cu cît conținutul în A e mai scăzut, scade și temperatura de cristalizare.

Cînd temperatura probei a ajuns la T_E și compoziția fazei lichide la x_E (adică în punctul eutectic), are loc cristalizarea simultană a celor doi componenți. Aici cristalizarea se petrece fără schimbare de compoziție și deci pe curba de răcire *2* va apărea și un segment orizontal la temperatura T_E.

Compoziția 3. Curba de răcire are aceeași formă ca și compoziția *2*, dar cu deosebirea că depunerea primelor cristale are loc la o temperatură mai joasă, T_3. Segmentul orizontal apare la aceeași temperatură T_E, dar e mai lung, datorită cantității mai mari de eutectic cristalizat.

Compoziția 4 corespunde punctului eutectic, iar curba de răcire prezintă numai segmentul orizontal la temperatura T_E. La această temperatură se solidifică lichidul eutectic.

Compoziția 5. La temperatura T_5 apar primele cristale din B, iar curba de răcire este analoagă cu 2 și 3.

Compoziția 6 corespunde componentului B pur.

În figura 10.4 sînt reprezentate schematic microstrueturile obținute la solidificarea celor 6 compoziții din figura 10.3. Pentru o mai bună ilustrare, cristalele pure A (fig. 10.4,*a*) au fost reprezentate cu linii de separare drepte (așa se obțin cînd la suprafața solid-lichid tensiunea superficială este mică), pe cînd cristalele pure B (fig. 10.4, *f*) au fost reprezentate cu linii de separare rotunjite (ceea ce ar corespunde unei tensiuni superficiale mari). Amestecul eutectic de cristale foarte mici A și B a fost reprezentat printr-un număr mare de liniuțe scurte, distribuite întîmplător. La analiza cristaloptică eutecticele apar ca un amestec microcristalin cu aspect omogen (fig. 10.4, *d*). Compozițiile din stînga domeniului *IV* al figurii 10.2 (respectiv cele din figu-

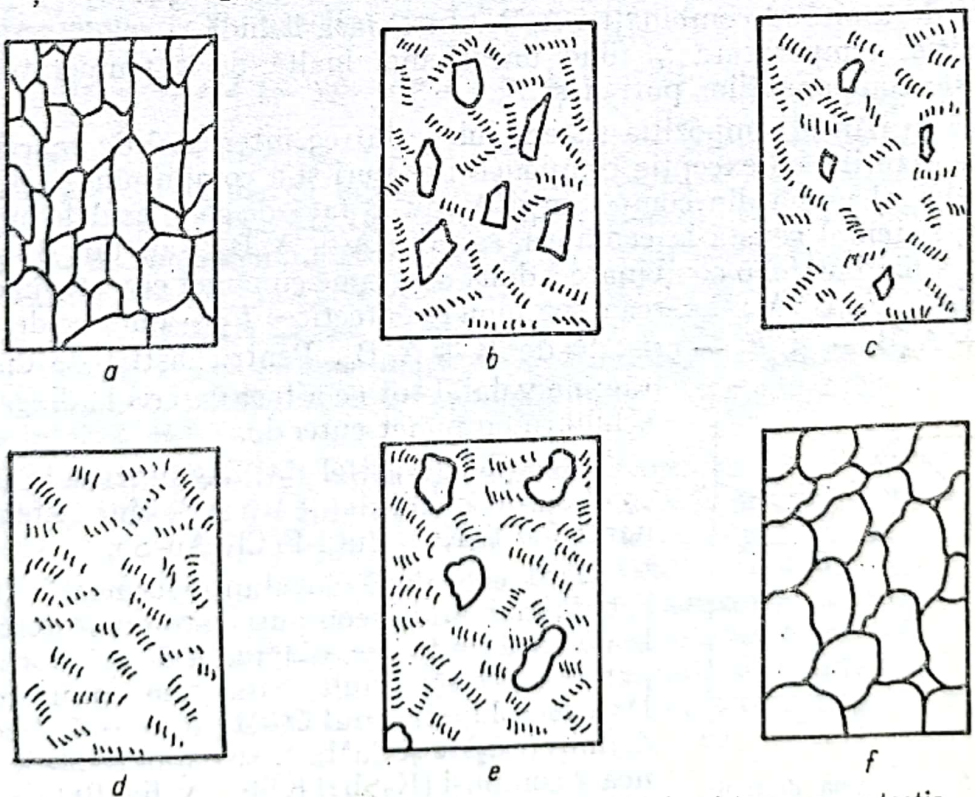


Fig. 10.4. Microstructurile diferitelor compoziții la sisteme cu eutectic.

Scanned with OKEN Scanner

rile 10.4,*b* și 10.4, *c*) sînt formate din cristale de A și eutectic, iar compozițiile din dreapta domeniului *IV* (de exemplu fig. 10.4, *e*) sînt formate din cristale de B și eutectic.

Diagrame de echilibru cu un singur eutectic dau substanțele cu structuri cristaline foarte diferite, de exemplu: benzen-naftalină, LiCl-KCl, AgCl-KCl, CaO-MgO, Pb-Ag, Si-Al, Cd-Bi, Au-Tl.

Un caz particular, dar de mare importanță practică îl prezintă sistemele apă-sare anhidră. La *temperatura eutecticului* (numit și *criohidric*) cristalizează simultan din soluție amestecul de gheață și sare. Amestecurile apă-sare anhidră (criohidrații) se folosesc în instalațiile de răcire energică, deoarece temperaturile eutectice au valori mult sub 0°C: apă-CrO_3 (—105°C), apă-$ZnCl_2$ (—62°C), apă-$CaCl_2$ (—55°C), apă-$CuCl_2$ (—40°C), apă-NaCl (—21,2°C), apă-KCl (—11,1°C).

10.1.2. DIAGRAME DE ECHILIBRU CU COMPUȘI DEFINIȚI

Componenții A și B nemiscibili în fază solidă pot forma compuși definiți (combinații chimice), care pot fi cu punct de topire congruent (fără descompunere) și cu punct incongruent (compusul se descompune la topire). Compusul definit poate fi considerat ca rezultat al reacției:

$$mA + nB = A_mB_n$$

unde A_mB_n poate fi: AB, AB_2, A_2B etc.

În figura 10.5 este prezentată o diagramă de echilibru în care compusul definit A_mB_n se topește fără descompunere. În punctul de topire congruentă *C*, curba liquidus are un maxim, deoarece excesul de A sau de B coboară punctul de topire al combinației A_mB_n. În *C* faza lichidă și solidă au aceeași compoziție, temperatura t_C fiind uneori mai înaltă decît temperaturile de topire ale componenților puri A și B.

Dacă urmărim compoziția sistemului pe întreg intervalul de concentrații, în toate cazurile, cu excepția componenților puri și a compusului A_mB_n există un surplus al unuia din componenții A sau B față de compusul definit. Prin urmare, sistemul constă la echilibru, sau din A + A_mB_n, sau din B + A_mB_n, diagrama fiind astfel o combinare a două diagrame cu punct eutectic în contact pe izologa *C*-A_mB_n. Vor apărea două puncte eutectice: E_1 — amestec de cristale de A + A_mB_n — și E_2 — cristale de B + A_mB_n. Pentru astfel de diagramă rămîne valabil tot ce a fost descris la diagrama de echilibru cu punct eutectic.

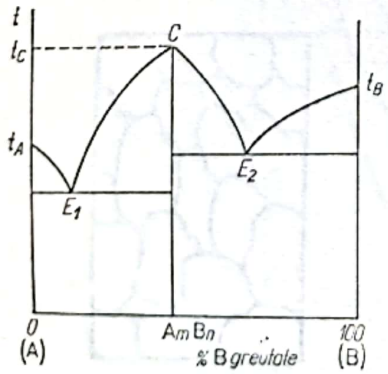


Fig. 10.5. Diagramă de topire cu compus definit.

Exemple de astfel de diagrame cu o singură combinație chimică (de tip AB) sînt sistemele binare: $CaCl_2$-KCl, CuCl-$FeCl_3$, Au-Sn.

Dacă cele două substanțe formează din faza lichidă mai mulți compuși care nu se descompun la punctul de topire, diagrama de echilibru corespunde unirii mai multor diagrame cu un eutectic. De exemplu, sistemul Cu-Mg formează 2 compuși definiți (Cu_2Mg și $CuMg_2$), sistemul K-Sb de asemenea 2 compuși (K_3Sb și KSb — v. fig. 10.6), sistemul Ag-Sr 4 compuși (Ag_4Sr, Ag_5Sr, AgSr, Ag_2Sr_3) etc.

Scanned with OKEN Scanner

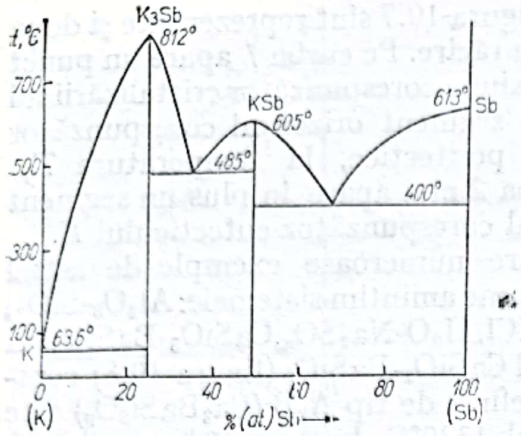


Fig. 10.6. Diagrama sistemului K-Sb, cu formarea compușilor de tip A_3B și AB.

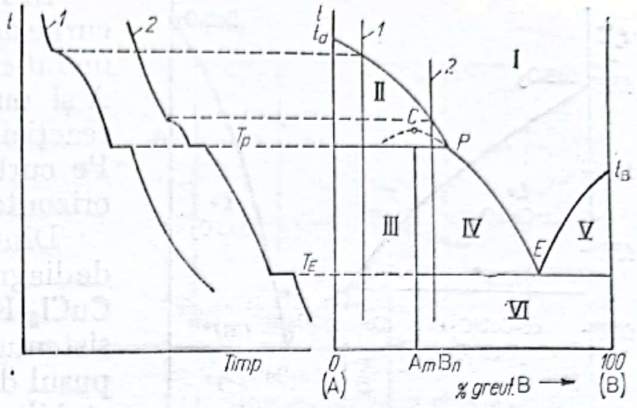


Fig. 10.7. Diagrama de echilibru cu punct de topire incongruent.

Diagrama compușilor chimici dintre K și Sb (figura 10.6) relevă totuși că stabilitatea celor doi compuși este diferită. Deoarece pantele curbelor de cristalizare ale compusului K_3Sb sînt diferite, condițiile de eristalizare sînt și ele diferite. Vîrful ascuțit de pe diagramă este un *punct singular* ce indică o stabilitate înaltă. Maximele rotunjite arată dimpotrivă, o stabilitate scăzută.

În unele cazuri combinația A_mB_n se descompune în stare solidă, înainte de a ajunge la temperatura de topire. În această situație topirea se numește *incongruentă* și diagrama de echilibru are aspectul din figura 10.7. Curba t_BE corespunde începutului cristalizării componentului B pur, iar porțiunea EP corespunde cristalizării compusului definit. Curba EP ar continua, dacă compusul ar fi stabil, după linia punctată.

La răcirea amestecurilor de compoziții cuprinse între component A pur și punctul P, cristalizează componentul A pur, deoarece la temperaturi mai mari decît T_P compusul definit e nestabil.

La temperatura T_P are loc *reacția peritectică*:

$$A(s) + \textit{lichid (compoziția } P) = A_mB_n \textit{ (solid)}$$

Transformarea peritectică se caracterizează prin reacția dintre o fază solidă și faza lichidă, cu formarea unei faze solide noi.

P este un *punct peritectic*. În acest punct sistemul este *invariant* deoarece $f = 3$ și $v = 0$. În domeniul I din figura 10.7 sistemul este în fază lichidă. În II coexistă faza lichidă cu A *(solid)* pur, în III sînt două faze solide — A *(solid)* și A_mB_n *(solid)*, în IV — *lichid* și A_mB_n *(solid)*, în V — *lichid* și B *(solid)*, iar în VI — *un amestec mecanic* de B *(solid)* și A_mB_n *(solid)*. Punctul C este un maxim ipotetic care corespunde temperaturii ipotetice de topire a compusului A_mB_n.

Punctul peritectic diferă de punctul eutectic prin aceea că ambele forme de cristale în echilibru cu topitura sînt mai bogate în același component în comparație cu topitura (component A), în timp ce la eutectic, topitura este în echilibru cu două faze solide cristaline, una mai bogată în componentul A și alta mai bogată în componentul B, decît topitura. Punctul peritectic poate fi de asemenea caracterizat prin faptul că este cel mai jos punct al curbei de început de cristalizare al unei faze și cel mai ridicat punct pentru cealaltă, în timp ce eutecticul este cel mai jos punct față de ambele curbe.

Scanned with OKEN Scanner

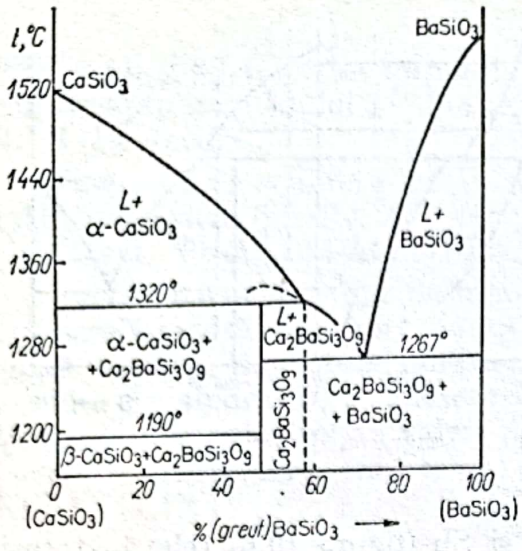


Fig. 10.8. Diagrama sistemului $CaSiO_3$-$BaSiO_3$. La temperaturi sub 1200°C are loc transformarea polimorfă $\alpha CaSiO_3 \rightarrow \beta CaSiO_3$.

În figura 10.7 sînt reprezentate și două curbe de răcire. Pe curba *1* apare un punct de inflexiune corespunzător cristalizării lui A și un segment orizontal corespunzător reacției peritectice, la temperatura T_P. Pe curba *2* mai apare în plus un segment orizontal corespunzător eutecticului *E*.

Dintre numeroase exemple de astfel de diagrame amintim sistemele: Al_2O_3-SiO_2, $CuCl_2$-KCl, H_2O-Na_2SO_4, $CaSiO_3$-$BaSiO_3$. În sistemul $CaSiO_3$-$BaSiO_3$ (figura 10.8) compusul definit de tip A_2B ($Ca_2BaSi_3O_9$) este stabil sub 1320°C. La această temperatură el se descompune în cristale de α-$CaSiO_3$ și o topitură de compoziție $x_{BaSiO_3}=0,6$.

10.1.3. SISTEME CU SOLUȚII SOLIDE

Cel mai simplu *sistem cu soluții solide* este cel reprezentat în figura 10.9, cînd cei doi componenți A și B sînt total miscibili atît în stare lichidă cît și în stare solidă. În partea stîngă a figurii sînt reproduse și cîteva curbe de răcire. Cînd razele atomice sau ionice ale lui A și B sînt apropiate, cele două substanțe pot forma o serie continuă de cristale mixte sau soluții solide. Amestecarea celor două substanțe se face la scară moleculară și se obține un sistem monofazic, care are toate proprietățile soluțiilor.

Sisteme cu solubilitate totală în stare solidă sînt: naftalină-β-naftol, $PbCl_2$-$PbBr_2$, AgCl-NaCl, FeO-MnO, Cu-Ni, Fe-Ni, Bi-Sb, Ag-Au.

Deasupra curbei liquidus sistemul se găsește în fază lichidă, $f = 1$, deci dacă aplicăm legea fazelor $v = 3 - f$ se obține $v = 2$; în acest domeniu sistemul este bivariant. Pentru stările bifazice ale sistemului, curba *liquidus* indică compoziția fazei lichide, iar curba *solidus* pe cea a fazei solide.

Să presupunem că amestecul cu compoziția *1* (figura 10.9) se găsește inițial la o temperatură mai mare decît T_1 și să îl răcim treptat. La temperatura T_1 va apărea primul cristal. La această temperatură compoziția fazei lichide este dată de punctul *l*, iar compoziția cristalului mixt, de punctul *s*. Apariția primului cristal este marcată pe curba de răcire de un punct de inflexiune, iar terminarea solidificării de o a doua inflexiune, corespunzătoare temperaturii T_2 și punctului *m* de pe curba solidus.

Pe curbele liquidus și solidus sistemul este bifazic monovariant: $v = 3 - 2 = 1$. Sistemul este de asemenea monovariant și în domeniul cuprins între cele două curbe deoarece și aici $f = 2$. De exemplu, în punctul *g* corespun-

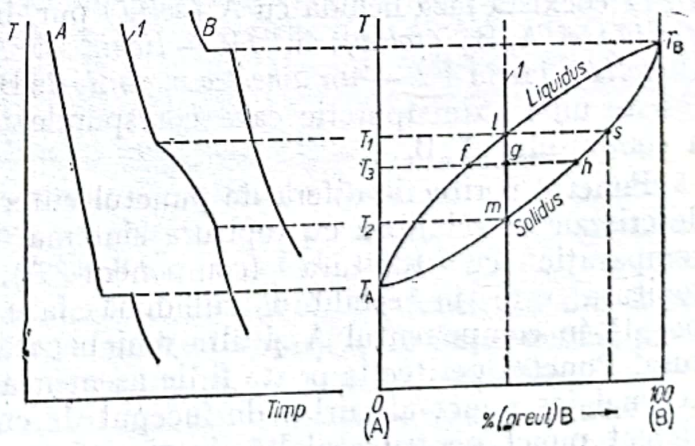


Fig. 10.9. Diagrama de topire a unui sistem cu soluție solidă.

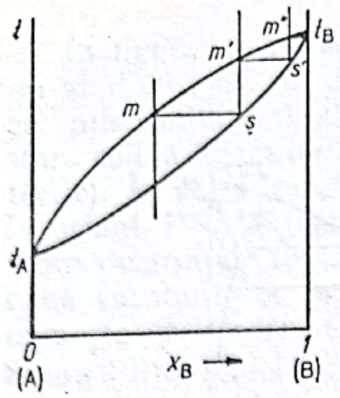


Fig. 10.10. Obținerea cristalelor pure de B prin metoda cristalizării fracționate.

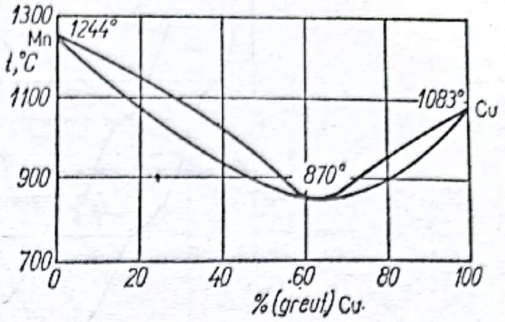


Fig. 10.11. Diagrama sistemului Mn-Cu.

zător temperaturii T_3, compoziția fazei lichide este dată de punctul f, iar compoziția fazei solide de punctul h. Raportul dintre masa fazei lichide $Q(l)$ și a fazei solide $Q(s)$ este dat și la acest tip de diagrame de regula pîrghiei (a segmentelor inverse), adică:

$$Q(l)/Q(s) = gh/gf.$$

În domeniul diagramei situat sub linia solidus, sistemul este bivariant, deoarece soluția solidă reprezintă o singură fază.

În intervalul de temperaturi T_A-T_B faza solidă este întotdeauna mai bogată în componentul cu temperatura de topire mai ridicată. Pe această proprietate se bazează *metoda cristalizării fracționate*, de obținere a unuia din componenți în stare aproape pură. Astfel, dacă o topitură de compoziția x_m se răcește, în punctul m vor apărea primele cristale mixte cu compoziția s (figura 10.10); acestea se separă, se topesc la rîndul lor și prin răcire în punctul m' se vor separa alte cristale, de compoziție s', ș.a.m.d. Se ajunge la cantități mici de component B foarte pur.

Cînd cei doi componenți A și B au temperaturi de topire apropiate și abateri mari de la idealitate ale soluțiilor solide, diagramele de echilibru pot avea *minime* sau *maxime* (puncte extreme), ca cele din figurile 10.11 și 10.12. Compoziția corespunzătoare punctelor extreme (minim sau maxim) se topește la o temperatură fixă. Din această cauză, la această compoziție cei doi componenți nu pot fi separați prin cristalizare fracționată. Soluția solidă corespunzătoare minimului sau maximului are o compoziție precisă, dar cantitățile de A și B nu sînt stoechiometrice ca la compușii definiți.

Exemple de sisteme cu minim sînt: KCl-KBr, NaCl-RbCl, Cu-Au, Mn-Cu. Sistemele cu maxim sînt mai rare; un exemplu este Mn-Mn_3C.

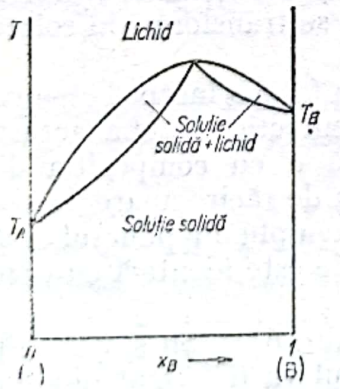


Fig. 10.12. Diagramă cu soluție solidă cu maxim.

10.1.3.1. Sisteme cu solubilitate parțială în fază solidă

O situație foarte răspîndită este cînd *cei doi componenți* A și B sînt *total miscibili în stare lichidă*, dar *în stare solidă au o miscibilitate parțială*. Principalele diagrame de echilibru corespunzătoare sistemelor nemiscibile în fază solidă pot conține suplimentar curbe de miscibilitate parțială în fază solidă.

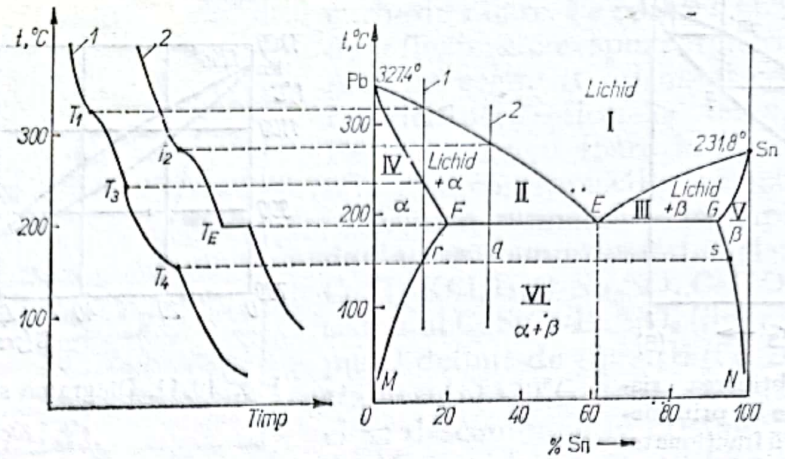


Fig. 10.13. Diagramă cu eutectic și solubilitate parțială în stare solidă: sistemul Pb-Sn.

Diagrama de echilibru cu eutectic și solubilitate limitată în fază solidă din figura 10.13 este de fapt o combinare a diagramelor de echilibru cu punct eutectic (fig. 10.2) și cu soluție solidă (fig. 10.9) discutate anterior.

Diagrame de acest tip au de exemplu sistemele $NaNO_3$-KNO_3, Cu-Ag, Zn-Cd, Pb-Sn (fig. 10.13).

În domeniul *I* (figura 10.13) există o singură fază lichidă, în domeniul *II* coexistă soluția lichidă și faza solidă α (care este o soluție solidă de B în *A*), în *III* găsindu-se soluția lichidă și faza solidă β (care este o soluție solidă de A în B). În domeniul *IV* există numai soluție solidă α, iar în *V* soluția solidă β, ambele domenii fiind monofazice și bivariante. În *VI* sistemul este format dintr-un amestec mecanic al celor două faze solide α și β; în acest domeniu sistemul este bifazic și monovariant.

În punctul invariant *E* coexistă trei faze: o soluție lichidă cu compoziția *E*, soluția solidă α, a cărei compoziție corespunde punctului *F* și soluție solidă β cu compoziție corespunzătoare punctului *G*. Liniile *FM* și *GN* corespund unor variații de solubilitate în stare solidă. Cînd temperatura scade sub linia eutectică, are loc o micșorare a solubilității în stare solidă a lui B în A după linia *FM* și a lui A în B după linia *GN*.

În figura 10.13 sînt reprezentate și două curbe de răcire. Amestecul cu compoziția *1* se răcește în intervalul de temperatură T_1-T_3, cînd din faza lichidă cristalizează soluția solidă α. Pe curba de răcire apar două inflexiuni corespunzătoare începutului și sfîrșitului solidificării. În afară de aceasta, mai apare un punct de inflexiune la temperatura T_4. La această temperatură soluția solidă α devine saturată și o parte din ea se transformă în soluție solidă β de compoziție *s*.

La răcirea amestecului cu compoziția *2* cristalizarea fazei α începe la temperatura T_2 și se termină la temperatura punctului eutectic T_E. La această temperatură cristalizează concomitent soluția solidă α cu compoziția din *F* și soluția solidă β cu compoziția din *G*, iar pe curba de răcire apare un segment orizontal. Răcind mai departe sistemul, de exemplu în punctul *q* de la temperatura T_4, compoziția celor două soluții solide este identică cu cazul sistemului de compoziție *1*.

În cazul sistemului Pb-Sn eutecticul este format din 63% Sn și 37% Pb, iar la temperatura de 150°C (temperatura T_4) sistemul va fi format dintr-un amestec de două soluții solide: o soluție de 15% Sn în Pb (punctul *r*) și o soluție de 2% Pb în Sn (punctul *s*).

Scanned with OKEN Scanner

În figura 10.14 este redat un al doilea tip de diagramă cu miscibilitate limitată în stare solidă (diagramă cu peritectic). În acest caz, punctul invariant P este plasat între temperaturile de topire a celor două substanțe A și B și se numește *peritectic*. Ca și în figura 10.13 și aici se formează două soluții solide α și β.

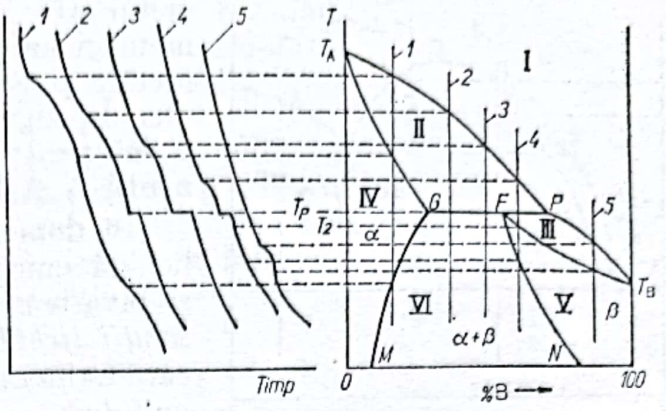


Fig. 10.14. Diagramă cu peritectic, cu solubilitate parțială în stare solidă.

Domeniul I este domeniul de existență a fazei lichide. În II coexistă faza lichidă și soluția solidă α, iar în III — faza lichidă și soluția solidă β. Domeniul IV este domeniul de existență a soluției solide α, V — a soluției solide β, iar VI — a celor două soluții solide α și β.

La sistemele de acest tip întotdeauna faza solidă va fi mai bogată decît faza lichidă în componentul cu temperatura de topire mai mare (componentul A în exemplul nostru). După cum se vede din variația curbelor de răcire, compozițiile *1* și *5* se comportă ca și la sistemele cu punct eutectic, adică soluțiile solide (α sau β) cristalizează în intervale determinate de temperatură. La compozițiile *2*, *3* și *4* cristalizează întîi soluția solidă α, apoi la temperatura constantă T_P are loc o *transformare peritectică*: lichidul de compoziția P reacționează cu soluția solidă α de compoziția G formînd o nouă fază — soluția solidă β de compoziție F. La compoziția *4*, după terminarea reacției peritectice rămîne un exces de fază lichidă și răcind mai departe sistemul în intervalul de temperatură T_P-T_2 are loc cristalizarea soluției solide β.

Prezintă diagrame cu peritectic sistemele: $AgNO_3$-$NaNO_3$, AgCl-LiCl, Hg-Cd, Pt-Ag și altele.

În figura 10.15 este reprezentat un sistem cu un compus definit A_mB_n stabil, care formează soluții solide (cu solubilitate limitată în stare solidă) cu A, respectiv cu B. Această diagramă este de fapt compusă din două diagrame de tipul celor prezentate în figura 10.13. Se formează trei tipuri de soluții solide: soluția solidă α de A_mB_n dizolvat în A, soluția solidă β de A_mB_n dizolvat în B și soluția solidă γ, în care fie componentul A, fie B este dizolvat în compusul A_mB_n.

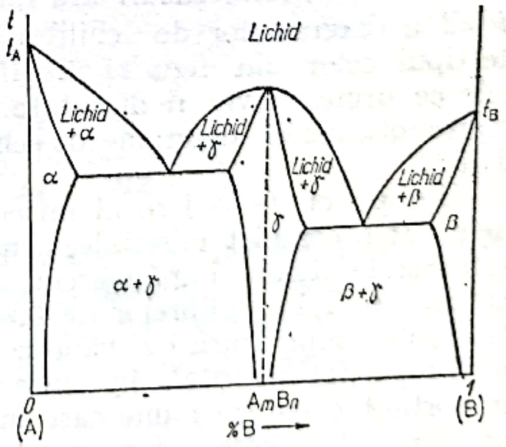


Fig. 10.15. Diagramă cu compus definit și solubilitate limitată în stare solidă: α, β și γ — soluții solide.

10.1.4. SISTEME CU MISCIBILITATE PARȚIALĂ ÎN FAZĂ LICHIDĂ

Diagramele de echilibru solid-lichid prezentate în § 10.1.1 — 10.1.3 trebuie completate cu sistemele în care *componenții* A și B au *în stare lichidă o miscibilitate parțială*. De exemplu, sînt numeroase sisteme metalurgice cu miscibilitate parțială în faza lichidă, formate din două metale (Pb-Zn, Fe-Cu), dintr-un

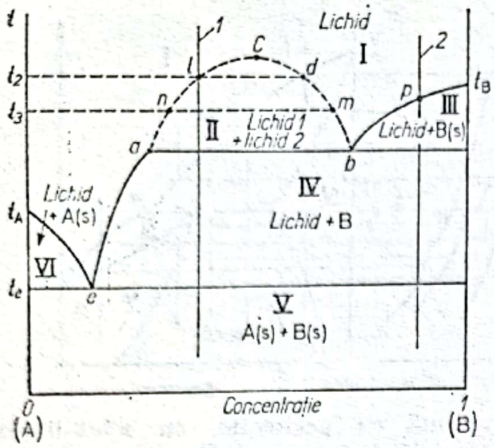


Fig. 10.16. Diagramă cu monotectic, cînd componenții sînt nemiscibili în faza solidă.

metal și oxidul său (Fe-FeO, Cu-Cu_2O), un metal și sulfură (Cu-Cu_2S), silicați și sulfuri, metale și săruri topite (K-KCl, Na-NaCl) etc. În figura 10.16 se arată o diagramă tipică pentru aceste sisteme, cînd componenții A și B sînt nemiscibili în faza solidă.

În domeniul *I* există o singură soluție lichidă omogenă. Sistemul este monofazic și bivariant. În domeniul *II* există *două soluții lichide saturate* de compoziții diferite, care formează două straturi nemiscibile. Linia *anlCdmb* se numește *curba de nemiscibilitate*.

Să urmărim procesul de răcire a soluției cu compoziția *1*. La temperatura t_2 (punctul *l*) din faza lichidă omogenă încep să apară primele picături din a doua fază lichidă cu compoziția punctului *d*. Pe măsură ce scade temperatura, proporția fazei lichide nou apărute crește. De asemenea, crește concentrația componentului B în această fază. De exemplu la temperatura t_3 compozițiile celor două faze lichide sînt date respectiv de punctele *n* și *m*.

În domeniul *II* sistemul este bifazic și monovariant. Se observă că pe măsură ce crește temperatura, compozițiile celor două faze lichide se apropie, iar în punctul *C* la temperatura t_C—*temperatura critică superioară de miscibilitate* — nu mai există decît o singură fază. La temperatura punctului *b* faza a doua lichidă este saturată în componentul B, care cristalizează. La această temperatură vor exista deci trei faze: lichidul *1* cu compoziția din punctul *a*, lichidul *2* cu compoziția din *b* și B (solid) pur. Sistemul este invariant și *b* este un *punct monotectic*. Spre deosebire de eutectic, la monotectic avem două faze lichide, iar sub *temperatura monotectică* mai rămîne o fază lichidă a cărei compoziție variază de la *a* la *e*; punctul *e* este un punct eutectic, în care cristalizează A (solid) și B (solid) pure la temperatura eutectică t_e. Urmărind răcirea soluției de compoziție *2*, în punctul *p* cristalizează componentul B pur.

Un exemplu de astfel de diagramă este în figura 10.17 pentru sistemul Bi-BiI_3 [40].

În foarte multe cazuri are importanță practică numai *porțiunea lichid-lichid* a diagramelor de echilibru cu miscibilitate parțială în stare lichidă, de tipul celor din figurile 10.16—10.17. În cele ce urmează vor fi discutate cîteva tipuri reprezentative de diagrame de echilibru lichid-lichid.

Din punct de vedere al miscibilității lichidele pot fi complet miscibile, nemiscibile (cum este cazul sistemului apă-mercur) și parțial miscibile. Studiul echilibrelor de fază la temperaturi sub temperatura de vaporizare ale sistemelor parțial miscibile în stare lichidă este important deoarece numeroase substanțe organice, metale topite, zguri topite dau astfel de amestecuri. Miscibilitatea parțială apare la amestecuri de lichide cu polarități diferite

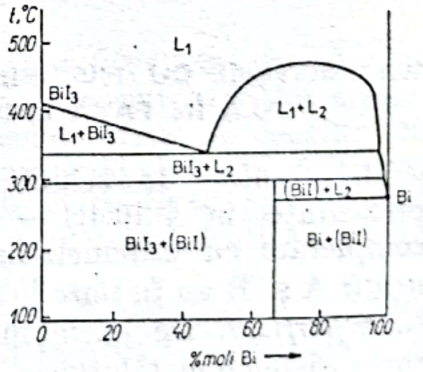


Fig. 10.17. Diagrama sistemului Bi-BiI_3 determinată prin analiză termică diferențială [40].

Scanned with OKEN Scanner

și cu abateri mari pozitive de la idealitate; la adăugarea treptată a unuia din lichide se atinge solubilitatea și apare o a doua fază lichidă, deci se formează două straturi, adică sistemul devine eterogen.

În diagrama de solubilitate (fig. 10.18) sistemul este monofazic în afara curbei de miscibilitate și conform legii fazelor $v = 3 - f = 2$. Numărul gradelor de libertate fiind 2, în acest domeniu se pot varia independent atît temperatura cît și compoziția sistemului (în anumite limite).

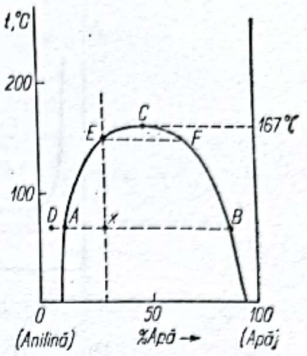


Fig. 10.18. Curba de miscibilitate a sistemului anilină-apă.

Punctele figurative din interiorul curbei de echilibru redată și în tabelul 10.1 reprezintă sisteme eterogene bifazice. Pentru aceste sisteme se poate varia independent numai un parametru. Cele două faze în echilibru se numesc *soluții conjugate*; ele au presiuni de vapori egale (sînt la echilibru) și aceeași compoziție a vaporilor.

Tabelul 10.1

Compozițiile și temperaturile în diagrama de solubilitate a sistemului anilină-apă

Temperatura, °C	20	60	80	100	160	$167 = t_C$
Stratul inferior, g H_2O/100 g soluție	5,0	5,8	8,5	11,9	28,8	51,4
Stratul superior, g anilină/100 g soluție	3,1	5,8	7,2	13,5	24,9	48,6

Trecerea de la un sistem monofazic la bifazic în condițiile de presiune constantă în care e construită diagrama se poate face fie la temperatură constantă (pe izotermă), fie la compoziție constantă (pe izologă). La temperatură constantă, se observă din figura 10.18 că plecînd de la sistemul omogen reprezentat de punctul figurativ D bogat în anilină și adăugînd treptat apă, în punctul A se formează două straturi: primul strat este o soluție saturată de apă în anilină, de compoziție x_A, al doilea strat este o soluție de anilină în apă, de compoziție x_B. Raportul cantităților între cele două soluții conjugate, de exemplu în punctul x, este dat de regula pîrghiei:

$$\frac{\text{Cantitatea de soluție } I}{\text{Cantitatea de soluții } II} = \frac{Bx}{Ax}. \qquad (10.3)$$

Pe măsura adăugării de noi cantități de apă, crește cantitatea de soluție de anilină în apă (stratul *II*), dar compozițiile celor două faze rămîn neschimbate la valorile x_A (stratul *I*) și x_B (stratul *II*). La compoziții mai bogate în apă decît punctul B dispare faza *I*, intrînd în domeniul de miscibilitate totală (sistem omogen).

Răcirea la compoziție constantă (pe izologă) prilejuiește, de asemenea, apariția unei *opalescențe* în punctul E, unde se formează particule fine din cea de a doua soluție, bogată în apă (soluție *II* de compoziție x_E). Continuînd

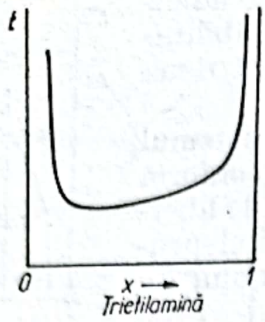


Fig. 10.19. Sistem trietilamină-apă.

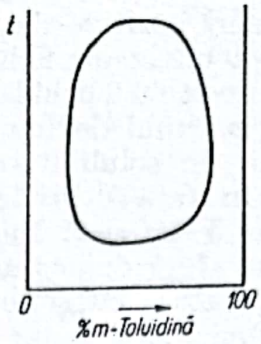


Fig. 10.20. Sistem glicerină-*meta*-toluidină.

răcirea, compozițiile celor două soluții conjugate variază pe curbele EA și respectiv FB, care reprezintă ramurile curbei de miscibilitate, care au un punct maxim C numit *temperatura critică de miscibilitate.*

În cazul marii majorități a sistemelor parțial miscibile (mai amintim, de exemplu, amestecurile fenol-apă, anilină- *n*-hexan și altele) curba de echilibru prezintă *temperatură critică superioară* de miscibilitate. Peste această temperatură sistemul binar este omogen pe întreg domeniul de concentrații. Soluțiile regulare, cum sînt anilină- *n*-hexan sau anilină-apă, au compoziția punctului critic la $x = 0{,}5$.

Există însă și sisteme cu *temperatură critică inferioară* de miscibilitate, la care solubilitatea scade cu creșterea temperaturii și punctul critic apare la temperaturi scăzute. Dăm spre exemplu sistemul trietilamină-apă (figura 10.19). În multe cazuri sistemele care prezintă temperatură critică inferioară de miscibilitate au și o temperatură critică superioară, cum este cazul sistemului nicotină-apă sau glicerină-*meta*-toluidină (figura 10.20). Curbe de miscibilitate închise se pot obține la presiuni înalte și pentru sisteme care la presiuni moderate prezintă numai temperatură critică superioară de miscibilitate cum este cazul sistemului apă-M.E.C. (metil-etil-cetonă). Curbele obținute (fig. 10.21, *b*) sînt rezultatul secționării cu plane izobare a diagramei tridimensionale P-T-x, în cazul lichidelor parțial miscibile (figura 10.21, *a*).

Miscibilitatea lichidelor organice se modifică în prezența unor mici cantități de electroliți. De exemplu în sistemul fenol-apă adăugarea unor cantități de KCl crește temperatura critică de miscibilitate (efect de salifiere)

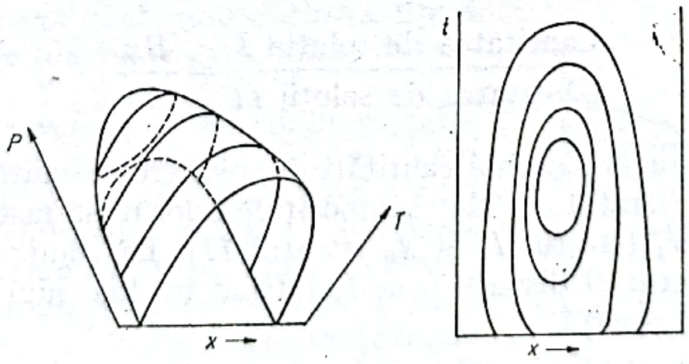


Fig. 10.21. Diagrama de faze în cazul sistemelor lichide parțial miscibile: *a* — diagrama tridimensională; P-T-x; *b* — o serie de izobare între 5—100 atm.

10.2. SISTEME TERNARE

10.2.1. REPREZENTAREA COMPOZIȚIILOR. TRIUNGHIUL GIBBS-ROOZEBOOM

Pentru *sisteme cu trei componenți* reprezentarea diagramelor de echilibru impune construcții grafice mai complicate. Ecuația de stare a unui astfel de sistem are 5 parametri:

$$f(c_1,\ c_2,\ c_3,\ P,\ T) = 0. \tag{10.4}$$

Volumele molare se modifică de asemenea la schimbarea temperaturii și compoziției, astfel că o reprezentare grafică ar necesita 5 axe de coordonate, ceea ce este practic imposibil. În toate cazurile se neglijează complet variația volumului molar, care pentru echilibrul solid-lichid este foarte mică (vezi și § 9.3.1).

Pentru a ajunge *să definim un sistem prin trei coordonate* se fac următoarele simplificări: se fixează *presiunea constantă*, pentru *concentrații* se aleg într-un plan axe care *formează între ele unghiuri de 60°* (din considerente pur geometrice), iar *temperatura* se *reprezintă perpendicular pe acest plan.* Dacă axele de coordonate sînt la aceeași scară se obține un triunghi echilateral cu proprietăți foarte utile pentru scopul pe care-l urmărim — *triunghiul* Gibbs-Roozeboom (figura 10.22.). Vîrfurile triunghiului reprezintă sisteme formate exclusiv din unul din componenții A,B sau C (100%). Pe laturi se determină compozițiile sistemelor bicomponente A + B, B + C, C + A. Toate punctele figurative din interior (cum ar fi punctul M) corespund amestecurilor tricomponente.

Dacă prin punctul M se duc paralele la laturi (figura 10.22), atunci o proprietate geometrică a triunghiului echilateral este că suma segmentelor obținute corespunde chiar lungimii unei laturi. Pentru a exprima compoziția, se ia lungimea unei laturi egală cu 100% moli (sau 100% de masă) și deci:

$$Ma + Mb + Mc = AB = BC = AC = 100\% \tag{10.5}$$

și respectiv:

$$aC + Ab + Bc = AB = 100\% \tag{10.6}$$

Acest mod de reprezentare va fi exemplificat în figura 10.23.

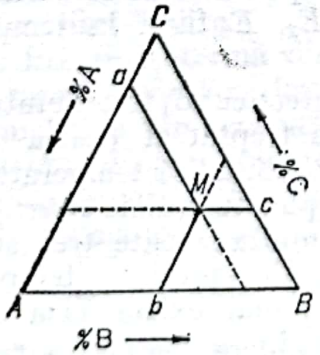


Fig. 10.22. Determinarea compoziției unui sistem ternar.

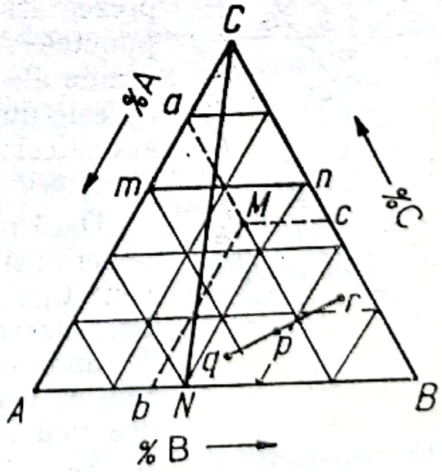


Fig. 10.23. Proprietățile triunghiului Gibbs-Roozeboom.

Dacă pe fiecare latură se ia conținutul în % al fecărui component și în triunghi se duc paralele la laturi, se formează o rețea pe care se poate citi direct compoziția unui amestec ternar. De exemplu, punctul M are compoziția citită pe diagramă: 20 % A, 30 % B și 50 % C.

Din proprietățile triunghiului echilateral mai rezultă două observații importante (fig. 10.23):

— punctele situate pe o paralelă la una din laturi au același conținut în componentul din vîrful opus laturii, de exemplul pe paralela $m\ n$ la latura $A\ B$, compoziția este constantă în C (60 %) și variabilă în A și B;

— punctele situate pe liniile ce trec printr-un vîrf, au raport constant între conținutul în ceilalți doi componenți. In cazul figurii 10.23 punctele de pe $C\ N$ reprezintă amestecuri cu A % : B % = *constant* = 60 : 40.

Regula pîrghiei stabilită la sisteme binare poate fi aplicată în același mod și la sistemele ternare. Dacă punctul p reprezintă compoziția totală a unui anumit sistem ternar și dacă sistemul conține două faze de compoziții redate de punctele q și r, atunci raportul între cantitățile din cele două faze este egal cu $p\ q : p\ r$ (fig. 10.23).

În unele cazuri se lucrează cu diagrame în coordonate rectangulare, propuse de v a n ' t H o f f (triunghi dreptunghic isoscel), care simplifică mult calculul cantităților de faze separate dintr-un sistem ternar. De exemplu, pentru amestecurile formate din două săruri cu ion comun și apă, se iau pe catetele triunghiului compozițiile în cele două săruri, în moli sau grame de sare la 100 moli, respectiv la 100 g de apă.

10.2.2. SISTEME TERNARE SOLID-LICHID

Sistemul prezentat în figura 10.24 reprezintă un caz simplu de *diagramă solid-lichid*, în care cei *trei componenți sînt total miscibili în fază lichidă și complet nemiscibili în fază solidă*, din topitură separîndu-se exclusiv componenții puri A, B sau C.

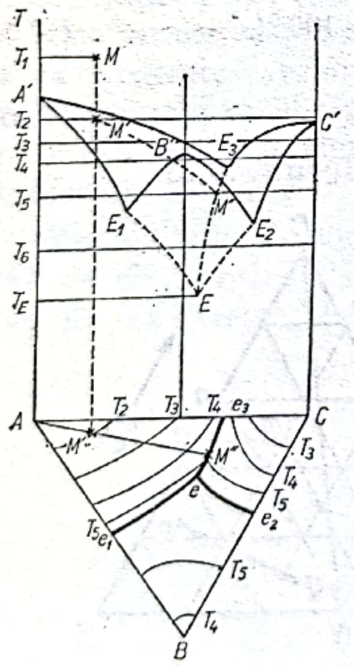


Fig. 10.24 Diagrama tridimensională solid-lichid a unui sistem ternar cu eutectice simple.

Diagrama tridimensională se prezintă sub forma unei prisme triunghiulare avînd la bază triunghiul compozițiilor G i b b s - R o o z e b o o m, iar temperatura pe verticală. Pe muchiile prismei sînt reprezentați componenții puri, care cristalizează în punctele A', B' și C'. Suprafețele laterale sînt diagrame ale sistemelor binare cu un eutectic, similare cu cele din figura 10.2, punctele de solidificare ale eutecticelor binare E_1, E_2, E_3 fiind la temperaturi diferite.

Dacă pornim de la eutecticul E_1 format între componenții A și B adăugăm treptat al treilea component C, se obține linia E_1E, adică temperaturile de cristalizare scad pînă în punctul numit *eutectic triplu* E, unde cristalizează simultan toate trei substanțele A, B și C. Punctul E reprezintă temperatura cea mai scăzută în care mai există faza lichidă.

Același fenomen de scădere treptată a temperaturii se observă cînd plecăm de la compozițiile binare ale eutecticelor E_2, respectiv E_3. Curbele E_1E,

Scanned with OKEN Scanner

E_2E și E_3E se numesc *curbe eutectice binare*. Intersecția curbelor eutectice binare într-un singur punct nonvariant E rezultă din legea fazelor (vezi mai departe).

Punctele corespunzînd începutului cristalizării componenților A, B și C din topituri ternare, formează deci trei suprafețe curbe (suprafețe liquidus): $A'E_1EE_3(S_A)$, $B'E_2EE_1(S_B)$ și $C'E_3EE_2(S_C)$. Proiecțiile lor pe triunghiul compozițiilor îl împart pe acesta în 3 zone delimitate de liniile ee_1, ee_2 și ee_3; în fiecare zonă cristalizează cîte una din substanțe, astfel A cristalizează în domeniul Ae_1ee_3 etc.

Să considerăm răcirea unei topituri corespunzînd punctului figurativ M. Să aplicăm legea fazelor în aceste condiții ($c = 3$):

$$v = c - f + 1 \ (\textit{temperatura}) = 4 - f. \tag{10.7}$$

Numărul maxim de faze în sistem este egal cu patru. La toate temperaturile (T_1) de deasupra suprafețelor de cristalizare sistemul conține o singură fază (topitura) și $v = 4 - f = 3$. Sistemul are 3 grade de libertate: temperatura și două din concentrații, deoarece a treia este determinată de celelalte două (A + B + C = 100 %). Dreapta AM'' de *cristalizare primară* din *triunghiul* Gibbs-Roozeboom reprezintă proiecția unei curbe de pe suprafața de cristalizare S_A, de raport B % : C % = *const.* Punctul M este în domeniul monofazic (lichid), iar M' este pe suprafața S_A. Punctele M și M' se suprapun în proiecția plană fiind la aceeași compoziție.

La temperatura T_5 corespunzînd punctului M'', din topitură cristalizează simultan cristale de A și de B (eutectic de A și B) — are loc *cristalizarea secundară*. Lichidul rămas își modifică compoziția după linia $M''E$. Pe curbele eutectice binare sistemul este format din 3 faze și deci $v = 1$ — sistem monovariant. La o răcire și mai avansată, la temperatura T_E a eutecticului ternar, topitura coexistă în echilibru cu toți trei componenții solizi și cristalizează direct eutecticul ternar — *cristalizare terțiară*. Sistemul are $f = 4$ și este un sistem invariant ($v = 0$). La orice temperatură mai joasă decît E sistemul ternar conține numai faze solide.

Putem reprezenta sistemul în plan cu ajutorul *triunghiului* Gibbs-Roozeboom. Secționînd diagrama tridimensională cu plane paralele la temperaturile T_1, T_2 ... rezultă în triunghiul ABC linii de egală temperatură (izoterme) asemănător liniilor de nivel ale unei hărți geografice. Ele reprezintă proiecțiile liniilor de intersecție ale diferitelor plane izoterme cu cele trei suprafețe de cristalizare și dau toate compozițiile care cristalizează la o temperatură dată (se formează o rețea de izoterme, care face posibil să stabilim secvența cristalizării diferitelor faze solide). Intersecțiile izotermelor cu laturile triunghiului ne dau compoziția și temperaturile de cristalizare ale amestecurilor binare.

Pe fiecare izotermă din diagrama triunghiulară se pot calcula compoziția și numărul de faze formate. În figurile 10.25÷10.27 este redată evoluția izotermelor la temperaturi din ce în ce mai coborîte. În figura 10.25 sistemul reprezentat de punctul n corespunde existenței a două faze: solid A și topitură de compoziția p. Raportul între cantitatea de solid și de topitură este dat de regula pîrghiei:

$$\textit{Solid}\ \text{A}\,\% : \textit{Topitură}\,\% = np : \text{A}n. \tag{10.8}$$

Secționînd diagrama spațială la o temperatură sub temperatura eutecticului binar E_3 dar deasupra temperaturii eutecticelor binare E_1, E_2, se obține izoterma din figura 10.26. Domeniul din mijloc (I) reprezintă domeniul de exis-

Scanned with OKEN Scanner

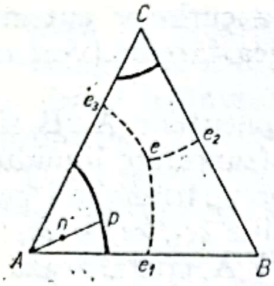


Fig. 10.25. Izoterma T_3.

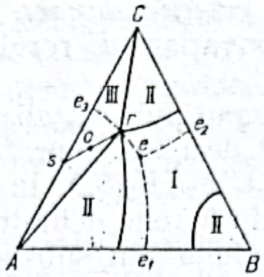


Fig. 10.26. Izoterma T_5.

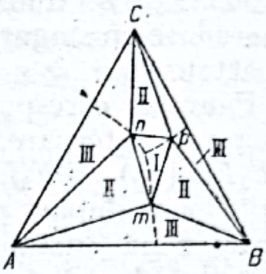


Fig. 10.27. Izoterma T_6.

tență al fazei lichide — sistem monofazic, în domeniile *II* coexistă cristale de solid pur și topitură (sistem bifazic), iar în domeniul *III* cristale de A și *C* și topitură (sistem trifazic). În acest ultim domeniu (triunghiul *ACr*) regula pîrghiei, de exemplu pentru sistemul din punctul *o* se aplică prelungind segmentul *or* pînă la intersecția cu latura *AC*:

$$\frac{\textit{Cantitatea de cristale } A + C}{\textit{Cantitatea de topitură}} = \frac{or}{os}.$$

Cunoscînd cantitatea totală de cristale, se află cantitățile din cei doi componenți separat, pe baza regulii pîrghiei aplicată pe latura *AC* (sistem binar):

$$\frac{\textit{Cantitatea de cristale } A}{\textit{Cantitatea de cristale } C} = \frac{Cs}{As}.$$

Izoterma din figura 10.27 este trasată pentru o temperatură mai scăzută decît toate eutecticele binare și deasupra temperaturii eutecticului ternar. Analog cu figura 10.26, suprafața *I* (*mnp*) este cîmpul topiturii monofazice, domeniile *II* reprezintă sistemele bifazice de topitură și cristale de A, B sau C și domeniile *III* — sistemele trifazice de lichid și cîte doi componenți solizi.

Forma izotermelor este în general determinată de tipul de interacțiuni între componenții sistemului, iar proprietățile topiturii sînt în concordanță cu tipul echilibrului solid-lichid.

Diagrame cu eutectic ternar se întîlnesc pentru numeroase amestecuri de metale și săruri, din care menționăm sistemele: Pb-Sn-Bi cu eutectic *E* la $t = 96°C$ și KCl-KF-KJ cu eutectic ternar la 488°C.

Foarte frecvent, în amestecurile ternare se întîlnesc compuși chimici. De exemplu, dacă componenții A și B formează combinația definită congruentă A_mB_n, atunci pe latura *AB* a diagramei tridimensionale, curba liquidus de pe fața prismei va pune în evidență acest compus, ca în figura 10.5 de la sistemele binare. Corespunzător, suprafața liquidus va fi influențată de existența compusului definit A_mB_n astfel că izoterma rezultată prin secționarea diagramei spațiale la o temperatură mai joasă decît temperaturile de topire ale componenților puri A, B și a compusului A_mB_n dar mai înaltă decît punctele eutecticelor, are forma din figura 10.28. Această diagramă se poate subdivide în două triunghiuri: AA_mB_nC și $A_m\ B_n\ BC$, fiecare din ele descriind cristalizarea sistemului ternar la fel ca în cazul diagramei cu eutectic simplu.

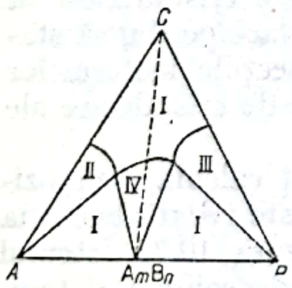


Fig. 10.28. Diagramă ternară cu compus definit A_mB_n. În domeniile *I* sistemul este lichid, în *II* și *III* cristalizează compușii puri A, respectiv B, iar în *IV* cristalizează compusul definit, A_mB_n.

Desigur că în practică pot apărea și alte complicații în construirea diagramelor de echilibru ale sistemelor ternare, datorate formării a două sau mai multe eutectice ternare, apariției peritecticelor, a solubilității parțiale în fază solidă (soluții solide) etc. Există cîteva monografii cuprinzînd diagramele ternare de interes practic și teoretic [7,40, 102]. În figura 10.29. este dată diagrama sistemului $CuCl_2$-LiCl-KCl stabilită recent [143] prin analiză termică diferențială. Se remarcă eutecticul ternar (260°C) la 31% $CuCl_2$, 16%LiCl, 53% KCl și punctul peritectic (305°C) la 40% $CuCl_2$, 18% LiCl și 42% KCl unde se petrece reacția peritectică:

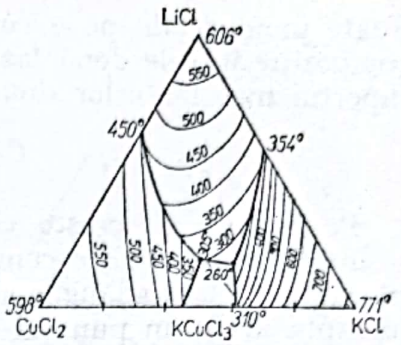


Fig. 10.29. Diagrama sistemului $CuCl_2$-LiCl-KCl [143].

$$CuCl_2(s) + Lichid = KCuCl_3(s)\ (compus\ de\ tip\ AB) + LiCl(s).$$

10.2.3. SISTEME TERNARE CU MISCIBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE LICHIDĂ

Să considerăm cazul unui *amestec ternar de lichide*, în care A și C sînt total miscibili, B și C sînt de asemenea total miscibili, dar A și B au solubilitate limitată. Diagrama tridimensională este dată în figura 10.30, iar o izotermă în figura 10.31. În diagrama triunghiulară (triunghiul Gibbs-Roozeboom) va apărea o zonă de miscibilitate limitată. Compozițiile celor două faze lichide ale sistemului corespunzînd amestecului bifazic din punctul M se pot determina numai experimental și ele sînt L_1 și L_2. Locul geometric al punctelor L_1 și L_2 este *curba binodală*, care separă domeniul monofazic de cel bifazic din interiorul curbei.

L_1L_2 se numește *dreaptă conjugată* sau *conodă* („connodalis" sau „tieline"). Dreptele conjugate nu sînt paralele ci se întîlnesc în punctul b, exterior *triunghiului* Gibbs-Roozeboom (regula empirică Tarasenkov și Paulsen). Segmentul xy de pe latura AB este el însuși o conodă, care trece prin b. După determinarea experimentală a cel puțin o pereche de compoziții L_1 și L_2 și găsirea punctului b, se pot găsi compozițiile tuturor soluțiilor conjugate, prin trasarea fasciculului de drepte din figura 10.31.

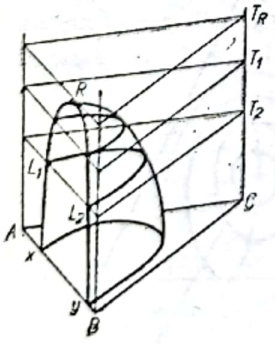


Fig. 10.30. Diagrama tridimensională a unui sistem ternar de lichide parțial miscibile.

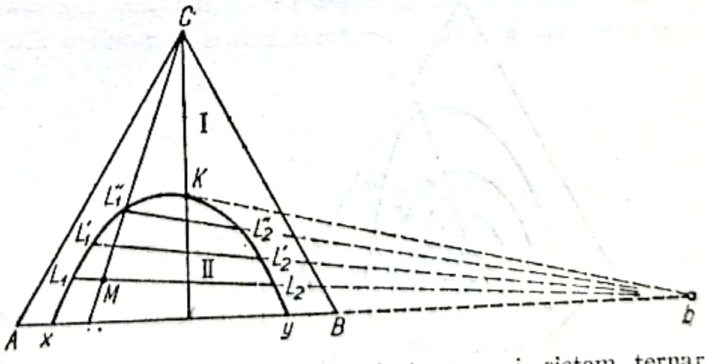


Fig. 10.31. Curba de miscibilitate a unui sistem ternar.

Scanned with OKEN Scanner

Toate punctele de pe o conodă L_1L_2 reprezintă sisteme ternare cu aceeași compoziție în cele două faze lichide (de B în A + C și de A în B + C), dar raportul maselor celor două faze este diferit, fiind dat de regula pîrghiei:

$$Q(L_1) : Q(L_2) = ML_2 : ML_1. \tag{10.9}$$

Pe măsură ce crește concentrația în componentul C segmentele L_1L_2 se îngustează deoarece componentul C favorizează miscibilitatea componenților A și B. Dacă adăugarea lui C se face păstrînd raportul între A și B constant (dreapta MC), în punctul L_1'' una din faze dispare. În K este *punctul critic de miscibilitate*, în care cele două faze dispar concomitent; la compozițiile care se găsesc pe dreapta CK, prin adăugarea componentului C în cantități din ce în ce mai mari, la un moment dat cele două faze dispar simultan (punctul K).

Să aplicăm legea fazelor în *triunghiul* Gibbs-Roozeboom al acestui sistem, în forma: $v = c - f + 0$ (P și T se mențin constante). În domeniul monofazic, conform legii fazelor sistemul este bivariant ($v = 2$), iar în cel bifazic din interiorul curbei de miscibilitate — monovariant. Punctul K reprezintă un sistem invariant, unde există la echilibru 3 faze lichide. În figura 10.30 punctul R se găsește în planul vertical de pe o față a prismei triunghiulare reprezentînd diagrama spațială. Aceasta înseamnă că trasarea izotermelor la temperaturi din ce în ce mai ridicate, pînă la temperatura T_R conduce la diagrama din figura 10.32 cînd curba de miscibilitate se reduce la un punct pe latura AB. Peste temperatura critică superioară de miscibilitate T_R, cei trei componenți sînt solubili în orice proporție. Pe diagramă este redată și *linia punctelor critice* de miscibilitate la diferite temperaturi.

Sisteme ternare ale căror izoterme au forma din figura 10.32 sînt: apă (A)-benzen(B)-alcool metilic sau etilic (C), apă (A)-cloroform (B)-acid acetic (C) etc.

Dacă punctul R se plasează în interiorul diagramei tridimensionale din figura 10.30 atunci izotermele de miscibilitate la temperaturi mai înalte devin curbe închise, iar proiecția punctului R în *triunghiul* Gibbs se găsește în interior. De exemplu, în figura 10.33 izotermele T_3 și T_4 conțin cîte două puncte critice de miscibilitate (sistemul apă (A)-fenol (B)-acetonă (C)).

Diagrame lichid-lichid mai complicate se întîlnesc în cazul sistemelor ternare cu două sau trei curbe binodale pe o izotermă; ultimul caz este re-

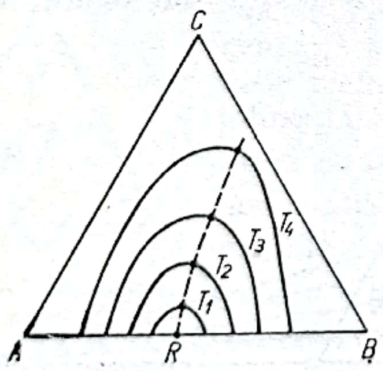


Fig. 10.32. O serie de izoterme din diagrama tridimensională din figura 10.30: $T_4 < T_3 < T_2 < T_1 < T_R$.

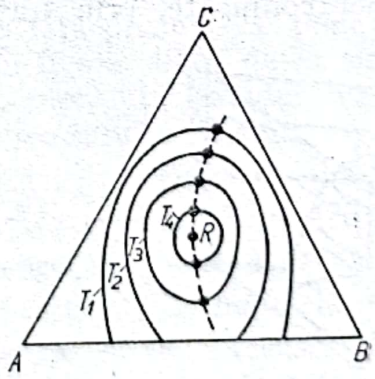


Fig. 10.33. O serie de izoterme pentru cazul cînd punctul R este în interiorul diagramei tridimensionale (apă-acetonă-fenol).

Scanned with OKEN Scanner

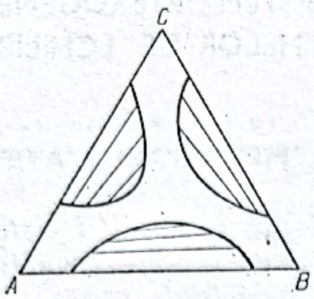


Fig. 10.34. Diagramă lichid-lichid cu 3 curbe binodale.

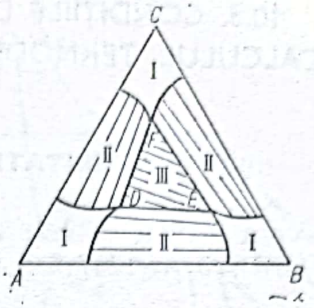


Fig. 10.35. Sistem ternar cu toți componenții nemiscibili. În I — sisteme monofazice, în II — bifazice, în III — sistem trifazic.

prezentat în figura 10.34. Apariția a două sau trei curbe binodale se datorează miscibilității limitate între două perechi de componenți (A cu B, A cu C) sau între 3 perechi (toți componenții nemiscibili între ei ca în fig. 10.34).

Prin scăderea temperaturii, cele 3 curbe binodale se pot intersecta, punctele D, E și F ($v = 0$) din figura 10.35 delimitînd un *domeniu trifazic* în triunghiul interior. În triunghiul DEF sistemul fiind invariant, toate amestecurile ternare sînt formate din 3 faze lichide de compoziție constantă, date de punctele D, E și F.

Stabilirea diagramelor ternare cu miscibilitate parțială la diferite temperaturi are numeroase aplicații în practica industrială. De exemplu, temperatura critică de miscibilitate a alcoolului etilic în uleiul de parafină crește de la 92 la 97°C cînd se adaugă 1% apă. P e această proprietate se bazează determinările analitice ale micilor cantități de apă în alcool absolut. Alte aplicații analitice sînt: analiza grăsimilor (*indicele* C r i s m e r), a dinamitei, determinarea punctului de anilină la produse petroliere etc.

În industria metalurgică, extragerea argintului din plumb argintifer prin *procedeul* P a r k e s este legată de miscibilitatea parțială între metalele topite Pb și Zn, în timp ce argintul lichid este total miscibil cu celelalte două. Dacă inițial se pornește de la o topitură de plumb argintifer cu compoziția din A (fig. 10.36) și se adaugă Zn, compoziția sistemului se deplasează pe dreapta AB. Dacă alegem compoziția din punctul B, se vor obține două faze lichide cu compozițiile date de conoda L_1L_2: stratul superior L_2 bogat în Zn conține o cantitate foarte mare de Ag, în timp ce stratul inferior pe bază de Pb are concentrație mică de Ag, L_1 (v. fig. 10.36, *b*). Prin răcire, se solidifică stratul bogat în argint, L_2, din care se elimină zincul prin distilare. Zincul din stratul L_1 este antrenat cu abur supraîncălzit, care-l oxidează la ZnO, rămînînd deci un sistem binar Pb-Ag (punctul A' din diagrama ternară mult mai sărac în Ag decît topitura inițială din lichidul superior).

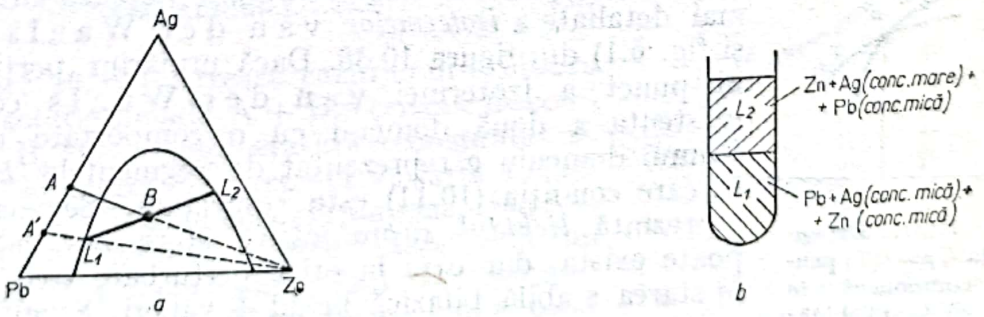


Fig. 10.36. Extragerea Ag prin *procedeul* P a r k e s: *a* — diagramă ternară; *b* — compoziția straturilor lichide.

Scanned with OKEN Scanner

10.3. CONDIȚIILE DE STABILITATE ÎN SISTEME ETEROGENE. CALCULUL TERMODINAMIC AL DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU

10.3.1. STABILITATE TERMODINAMICĂ. METASTABILITATE

Ne vom limita în cele ce urmează la problema *stabilității sistemelor eterogene fără reacții chimice*, iar rolul parametrului de reacție λ va fi tratat în § 12.1.

Condiția de stabilitate termodinamică a unei faze *1* în raport cu o fază *2* este (la P și T constante):

$$G^{(1)} < G^{(2)}. \tag{10.10}$$

De asemenea pentru orice fază stabilă trebuie îndeplinită condiția:

$$(\partial V/\partial P)_T < 0. \tag{10.11}$$

Condiția (10.10) rezultă din ecuația generală de definire a principiului al II-lea al termodinamicii, $(dG)_{T,P} \leqslant 0$ (v. ec. 5.10, *a*). Condiția (10.11) se poate deduce din definirea coeficientului de compresibilitate izotermă χ_T. Ea exprimă condiția de *stabilitate mecanică* a unei faze, respectiv proprietatea generală de descreștere a volumului cu creșterea presiunii.

Stabilitatea termodinamică (sau *absolută*) implică respectarea ambelor condiții (10.10) și (10.11). Dar chiar dacă faza *1* este nestabilă termodinamic, adică nu se îndeplinește condiția (10.10), ea poate totuși exista ca *fază metastabilă* dacă îndeplinește condiția (10.11).

Condițiile de stabilitate termodinamică „absolută" sînt ilustrate în figura 10.37. Deoarece $(\partial G/\partial T)_P = -S$ (v. ec. 5.22), iar entropia S este întotdeauna pozitivă, entalpia liberă G descrește cu temperatura.

În figura 10.37 sînt reprezentate dependențele $G_P = f(T)$ pentru aceeași substanță în stare solidă și în stare lichidă. Trebuie menționat că fiecare fază are o curbă proprie $G_P(T)$ deoarece valoarea entropiei (și dependența ei de temperatură) este diferită în faze diferite. Deci cele două curbe din figura 10.37 nu coincid, dar ele se intersectează într-un punct (P) la temperatura de topire T_t. În punctul P cele două faze sînt în echilibru și G (solid) $= G$ (lichid).

La temperaturile mai mici decît T_t se aplică condiția G *(solid)* $< G$ *(lichid)* și este stabilă faza solidă. La temperaturi mai mari decît T_t vom avea $G(lichid) < G(solid)$ și este stabilă faza lichidă.

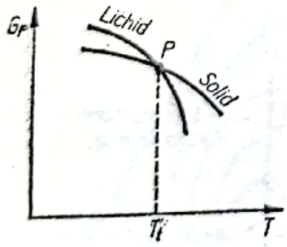


Fig. 10.37. Dependența $G_P = f(T)$ pentru component, în fază solidă și lichidă: T_t este temperatura de topire.

Să exemplificăm *metastabilitatea* pe baza unei discuții mai detaliate a *izotermelor* van der Waals (v. § 6.2 și fig. 6.1) din figura 10.38. Dacă urmărim porțiunea linie-punct a izotermei van der Waals constatăm existența a două domenii cu o comportare distinctă. Primul domeniu e reprezentat de segmentele BC și EF în care condiția (10.11) este respectată. Segmentul BC reprezintă *lichidul supraîncălzit*, stare *metastabilă* care poate exista, dar care la orice perturbare trece spontan în starea stabilă bifazică lichid + vapori. Segmentul EF reprezintă *vaporii subrăciți* de asemenea o stare metastabilă. Al doilea domeniu este segmentul CDE în care con-

Scanned with OKEN Scanner

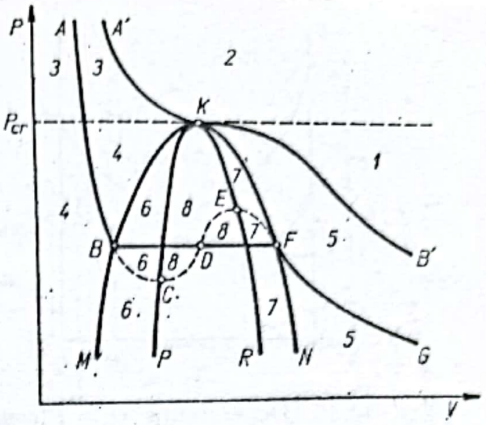


Fig. 10.38. *Izotermele* van der Waals: $A'KB'$ — izoterma critică. Domenii de stabilitate: *1* — gaz propriu-zis $T < T_{cr}$; *2* — gaz hipercritic $P > P_{cr}$ și $T > T_{cr}$; *3* — lichid supercomprimat ($P > P_{cr}$ și $T < T_{cr}$); *4* — lichid; *5* — vapori; *6* — sistem bifazic stabil (lichid + vapori) sau metastabil (lichid supraîncălzit); *7* — sistem stabil bifazic (lichid + vapori) sau metastabil (vapori subrăciți); *8* — bifazic.

diția (10.11) nu mai este respectată, respectiv volumul *crește* cînd presiunea crește, și care este nerealizabil. Curba $MB\,KN$ separă domeniul bifazic de domeniile monofazice stabile termodinamic *1*, *2*, *3*, *4* și *5*, care sînt caracterizate în figura 10.38.

Curba spinodală $PCKER$ limitează domeniul fazelor metastabile, prin ecuația $(\partial P/\partial V)_T = 0$. Unele cercetări experimentale [142] au confirmat că stările metastabile pot exista numai în domeniile *6* și *7* și nu în domeniul *8*.

Alte exemple de stări metastabile au fost date în capitolul 9. De exemplu „apa subrăcită" (linia punctată din prelungirea curbei de vaporizare din fig. 9.1) sau diverse forme alotropice ale sulfului, care pot exista atît în stări stabile cît și metastabile (liniile punctate din fig. 9.4). De exemplu, la temperatura T' punctul R' de pe curba de metastabilitate din fig. 9.1., lichidul subrăcit este în echilibru cu vaporii săi și deci potențialele chimice μ(lichid subrăcit) = μ(vapori) și atît timp cît nu sînt realizate *condițiile cinetice* de apariție a fazei solide, apa subrăcită poate exista în stare metastabilă (stabilitate mecanică). Dar μ(lichid subrăcit) < μ(solid) = μ(vapori) din punctul R de pe curba de echilibru termodinamic ON, în care lichidul subrăcit poate trece *spontan*, cînd sînt realizate condițiile cinetice de cristalizare. *Viața* stărilor metastabile variază în limite foarte largi depinzînd de o serie de condiții, care **uneori sînt** greu de controlat, ca apariția unor centre de cristalizare, sau condensare etc.

10.3.2. CALCULUL DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU PRIN METODA ENTALPIEI LIBERE

Figura 10.39 ilustrează cazul unui echilibru între o soluție lichidă A + B și cristale de component B, la o temperatură constantă T. Dreapta punctată *1* reprezintă variația liniară a entalpiei libere cînd cei doi componenți ar forma în stare lichidă un amestec mecanic și nu o soluție. Așa cum s-a arătat la „soluții" (v. § 7.1.1) dacă cei doi componenți sînt total miscibili în fază lichidă, dependența $G = f(x)$ este redată de curba cu minim *2*.

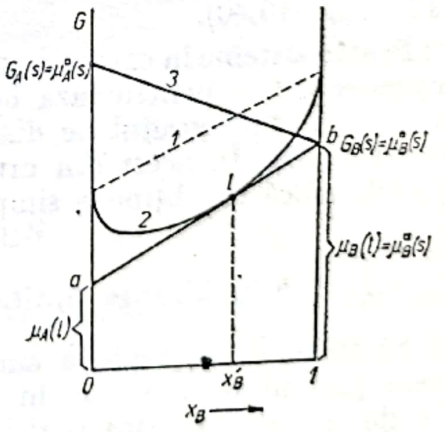


Fig. 10.39. Dependența $G = f(x_B)$ pentru echilibrul între soluție lichidă și cristale de B, la temperatură și presiune constantă.

Scanned with OKEN Scanner

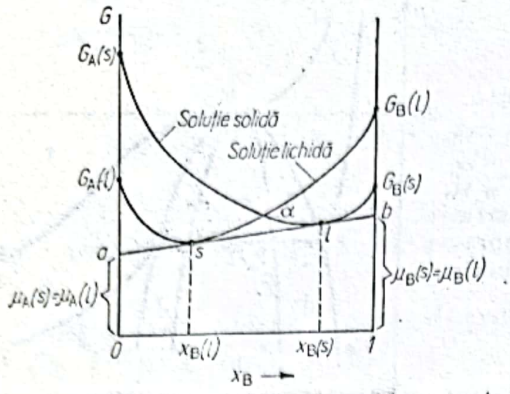


Fig. 10.40. Dependența $G = f$ (*compoziție*) pentru echilibrul între soluție lichidă și soluție solidă, la T și P constante.

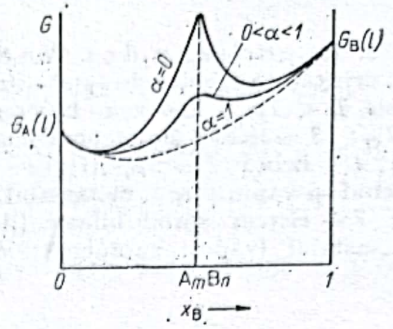


Fig. 10.41. Dependența G-compoziție pentru sisteme cu compuși definiți, în diferite cazuri: α — gradul de disociere al compusului definit, T și P constante.

Dacă cei doi componenți A și B sînt total nemiscibili în fază solidă, funcția $G_T(x)$ la temperatura aleasă T poate fi de exemplu dreapta 3. Fracția molară la care cristalizează componentul B la temperatura T este x'_B. Punctul l este punctul de tangență al dreptei dusă din punctul $G_{B_s} = \mu^{\square}_{B_s}$ la curba 2, așa cum rezultă din figura 10.39. Într-adevăr, conform ecuației (5.55) (v. § 1.4 și § 5.6):

$$G\,(\hat{\imath}n\ punctul\ l) = (1 - x'_B)\ \mu_A(l) + x'_B\mu_B(l), \qquad (10.12)$$

iar cele două mărimi parțial molare $\mu_A(l)$ și $\mu_B(l)$ sînt tocmai segmentele de intersecție a tangentei *ab* cu ordonatele (fig. 10.39), conform regulii demonstrate în § 1.4 (vezi fig. 1.1). Dar așa cum reiese din figura 10.39 numai în punctul l este respectată egalitatea $\mu_B(s) = \mu(l)$, adică lichidul este în echilibru cu solidul B pur.

Cazul echilibrului unei soluții lichide (A + B) cu o soluție solidă (A + B) este ilustrat în figura 10.40. La o temperatură dată T, compoziția pe curba *solidus* este dată de punctul *s*, în care $\mu_A(s) = \mu_A(l)$ și în același timp $\mu_B(s) = \mu_B(l)$. Compoziția pe curba *liquidus* este dată de punctul l în care aceeași condiție este respectată. Ambele puncte se găsesc pe tangenta comună *a s l b* (fig. 10.40).

Pentru sisteme în care se formează combinații definite congruente (fig. 10.41) dependența G-x pentru faza lichidă poate lua una din formele intermediare între cazul cînd gradul de disociere $\alpha = 0$ (compus definit) și $\alpha = 1$ (cazul figurii 10.39). În acest din urmă caz avem o disociere totală a compusului definit, adică se obține o simplă soluție lichidă.

10.3.2.1. Miscibilitate limitată în stare lichidă

Să luăm ca exemplu o curbă de miscibilitate limitată cu „maxim", ca aceea prezentată anterior în figura 10.18. În acest caz, de obicei căldurile de amestecare sînt pozitive și se poate aplica aproximativ ecuația soluțiilor regulare (ec. 7.92). Entalpia liberă de amestecare este dată de ecuația:

$$\Delta^{am}G = \Delta^{am}H - T\Delta^{am}S.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar $S^E \cong 0$ și $\Delta^{am}S$ este întotdeauna pozitivă. Dacă $\Delta^{am}H < 0$, sau are valori pozitive moderate se obțin soluții cu miscibilitate totală în fază lichidă (care au abateri negative sau pozitive de la comportarea ideală). Dacă însă $\Delta^{am}H$ are valori pozitive foarte mari, miscibilitatea depinde de temperatură. Astfel, la temperaturi mici poate exista cazul cînd $\Delta^{am}G > 0$ pe tot intervalul de concentrații și cele două lichide sînt total nemiscibile. Dar cu creșterea temperaturii termenul $T\Delta S$ capătă o pondere mai importantă și pot apărea curbe $G_T(x)$ cu o formă mai complicată, cum este aceea din figura 10.42.

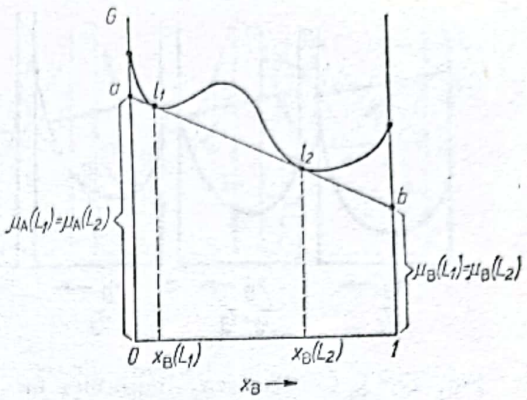


Fig. 10.42. Dependența G-compoziție pentru două soluții lichide nemiscibile (T și P constante).

În acest caz apar două soluții lichide cu compoziții corespunzătoare punctelor l_1 și l_2 de pe tangenta $a\ l_1 l_2\ b$. Într-adevăr numai în aceste două puncte este îndeplinită condiția generală de echilibru în sisteme eterogene: potențialul chimic al fiecărui component este același în toate fazele. Cînd temperatura crește, cele două puncte l_1 și l_2 se apropie, iar la temperatura critică de miscibilitate ele se contopesc obținîndu-se un punct de inflexiune (cazul simplu al unei singure soluții).

La soluții regulare se aplică relațiile (v. ec. 7.94):

$$\Delta^{am}H = A x_A x_B \text{ (unde } A \text{ nu depinde de temperatură) și}$$

$$\Delta^{am}S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \text{ iar pentru } \Delta^{am}G \text{ se obține:}$$

$$\Delta^{am}G = (1 - x_B)\, x_B A + RT[(1 - x_B)\ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B]. \qquad (10.13)$$

În punctul critic $T = T_c$, $x_B = x_B^c$ și cele două derivate ale funcției $\Delta^{am}G_{T_c}(x_B)$ se anulează, respectiv:

$$[\partial(\Delta^{am}G)/\partial x_B] = A(1-2\,x_B^c) + RT_c \ln[x_B^c/(1 - x_B^c)] = 0, \qquad (10.14)$$

$$(\partial^2(\Delta^{am}G)/\partial x_B^2) = -2A + RT_c/[x_B^c(1 - x_B^c)] = 0. \qquad (10.15)$$

Pentru temperatura critică T_c se obține:

$$T_c = 2A x_B^c(1 - x_B^c)/R, \qquad (10.16)$$

T_c are valoarea maximă cînd $x_A = x_B = 0{,}5$. Deci se poate calcula temperatura critică din valoarea potențialului molar de interacțiune A astfel:

$$T_c = A/2R. \qquad (10.17)$$

Această concluzie se verifică în multe cazuri, de exemplu, la sistemul apă-anilină.

Scanned with OKEN Scanner

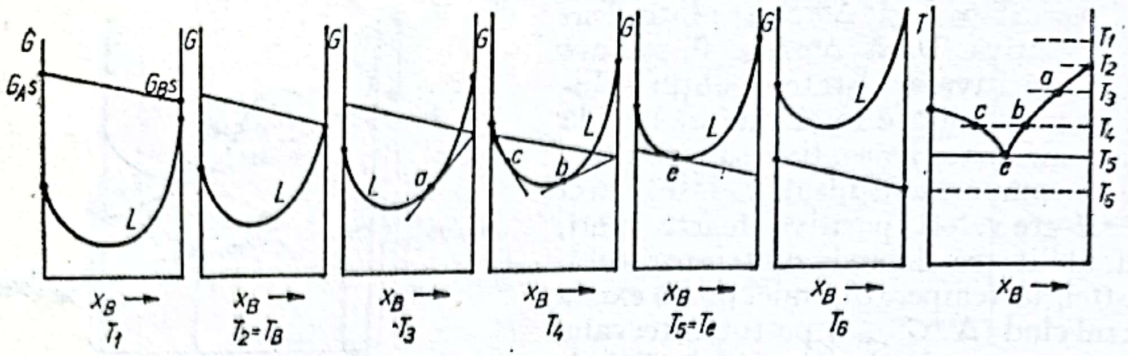


Fig. 10.43. Construirea diagramei cu eutectic prin metoda entalpiei libere; L — curba G-x pentru lichid (P constant).

10.3.2.2. Exemple de aplicare a metodei entalpiei libere la construirea diagramelor de echilibru

Pentru *diagrama cu un singur eutectic* (fig. 10.43) punctele de pe curbele de echilibru rezultă din pozițiile diferite la diferite temperaturi ale dreptei G-x pentru amestecul solid și curba L a soluției lichide. La temperaturi înalte ($T_1 > T_B > T_A$) starea stabilă este faza lichidă. Primele cristale de B în echilibru cu lichidul apar la temperatura $T_2 = T_B$, unde $G_{B_s} = G(lichid)$, tangenta fiind chiar ordonata $x_B = 1$. Cristalizarea lui B la T_3 este dată de punctul a. Micșorînd temperatura la T_4, entalpiile libere ale solidelor scad și mai mult, iar $G(lichid)$ crește, astfel că între G_{A_s}, G_{B_s} și curba L sînt tangente comune în punctele b și c de pe curba liquidus din diagrama de echilibru. La temperatura eutecticului T_5 există o tangentă unică, la compoziția e, iar la temperaturile mai scăzute decît T_5, de exemplu la T_6, starea stabilă este amestecul bifazic de solide A și B.

La deducerea *diagramei cu soluție solidă* (fig. 10.44) se procedează analog, determinîndu-se punctele unde curbele lichidului L și soluției solide S au tangentă comună. La temperaturi ridicate, curba L este sub curba S pentru toate compozițiile, deci lichidul este singura fază stabilă. La o temperatură intermediară $T_3(T_A > T_3 > T_B)$ curbele L și S se intersectează, prin trasarea tangentei comune rezultînd intervalul ab unde există sistemul bifazic, lichid

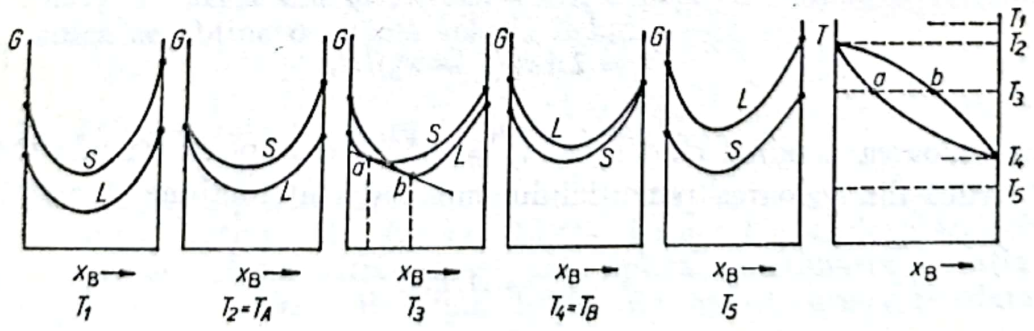


Fig. 10.44. Construirea diagramei cu soluție solidă prin metoda entalpiei libere: L — curba lichidului; S — soluția solidă (P constant).

Scanned with OKEN Scanner

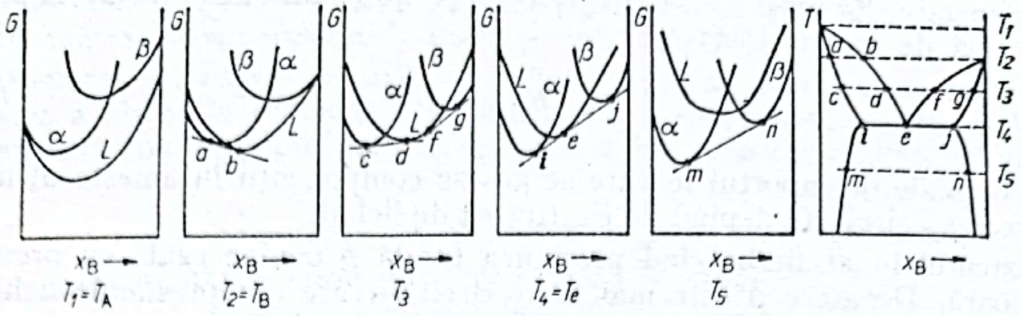


Fig. 10.45. Construirea diagramei cu eutectic și miscibilitate parțială în stare solidă, prin metoda entalpiei libere: L, α și β — curbele G-x pentru lichid și respectiv pentru soluțiile solide de B în A (α) și de A în B (β), (P constant).

și soluție solidă. La concentrații mai mici decît x_a și mai mari decît x_b sînt stabile sisteme monofazice (soluție solidă și respectiv lichidul).

Pentru *sistemele cu solubilitate limitată în fază solidă* în reprezentările G-x vor apărea curbele α și β corespunzătoare celor două soluții solide α și β, precum și curba L pentru lichid, iar metoda de construire a diagramei de echilibru reiese din figura 10.45, în cazul unui sistem cu eutectic. La temperatura eutecticului se găsesc în echilibru trei faze: soluțiile solide α și β și lichidul, existînd o tangentă unică.

Diagramele de echilibru sînt rezultatul unor numeroase cercetări experimentale, bazate mai ales pe metoda curbelor de răcire. Metoda entalpiei libere descrisă mai sus a fost introdusă mai tîrziu (cu circa 30 de ani în urmă) și a fost folosită mai ales pentru interpretarea teoretică a diferitelor diagrame. În ultimii 10—15 ani, pe deoparte datorită introducerii calculatoarelor electronice, pe de altă parte datorită elaborării unor metode exacte de determinare a activităților termodinamice, metoda entalpiei libere a putut fi aplicată la construirea unor diagrame de echilibru de forme din ce în ce mai complicate [146]. O variantă a acestei metode constă în aplicarea ecuației Schröder-Van Laar (ec. 8.27) care exprimă de fapt variația potențialelor chimice cu temperatura.

Capitolul 11

ECHILIBRUL LICHID-VAPORI

11.1. AMESTECURI DE LICHIDE NEMISCIBILE

Există unele *amestecuri de lichide* în care solubilitatea reciprocă este extrem de mică — sînt *practic nemiscibile*. În aceste cazuri vaporizarea fiecărui component decurge independent, cu aceeași presiune de vapori ca și a lichidului

Scanned with OKEN Scanner

pur, respectiv $p_1^\square$ și $p_2^\square$. *Legea lui* Raoult nu-și mai are sensul, iar presiunea totală de vapori este:

$$p = p_1^\square + p_2^\square \tag{11.1}$$

și nu depinde de raportul în care se găsesc componenții în amestecul lichid, deoarece $p_1^\square$ și $p_2^\square$ nu depind de cantitatea de lichid.

Sistemul binar fierbe cînd presiunea totală p devine egală cu presiunea exterioară. Deoarece p este mai mare decît fiecare din presiunile lichidelor pure $p_1^\square$ și $p_2^\square$ (v. ec. 11.1), rezultă că: *temperatura de fierbere a unui amestec de lichide nemiscibile este întotdeauna mai mică decît fiecare din temperaturile de fierbere ale componenților luați separat.* Pe această comportare se bazează *metoda antrenării cu vapori de apă*, prin care se distilă lichide greu volatile și care se descompun la temperatura normală de fierbere.

Dacă apa este componentul 1 și lichidul greu volatil — component 2, diagrama de echilibru lichid-vapori din figura 11.1 arată că temperatura de fierbere a sistemului binar este constantă *(linia A'B')* indiferent de compoziția lichidului. Diagrama de echilibru din figura 11.1 se interpretează similar cu diagramele cu un singur eutectic de la echilibrul solid-lichid (§ 10.1.1), dar în acest caz echilibrul este lichid-vapori. De asemenea, compoziția vaporilor nu depinde de compoziția lichidului (punctul C din fig. 11.1).

Dacă notăm cu y — fracția molară a componentului 1 în vapori și cu $(1 - y)$ — fracția molară a componentului 2 în vapori, atunci pe baza relației dedusă din *legea lui* Dalton:

$$p_1^\square / p_2^\square = n_1 / n_2 \tag{11.2}$$

rezultă:

$$y = p_1^\square / (p_1^\square + p_2^\square) \quad \text{și} \quad 1 - y = p_2^\square / (p_1^\square + p_2^\square). \tag{11.3}$$

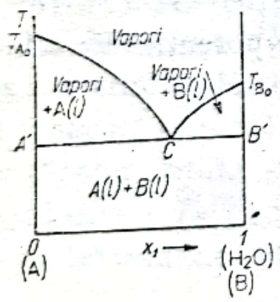


Fig. 11.1. Diagrama de echilibru lichid-vapori pentru amestecuri de lichide nemiscibile (*P* constant).

În practică se lucrează cu compoziții în greutate. Astfel, pentru 100 g amestec de vapori ai celor două lichide, notînd cu g_1 și g_2 cantitățile în grame pentru cei doi componenți ($g_1 + g_2 = 100$), din relația (11.2) se obține:

$$p_1^\square / p_2^\square = g_1 \cdot M_2 / (g_2 \cdot M_1) = g_1 \cdot M_2 / ((100 - g_1) M_1), \tag{11.4}$$

$$g_1 = \frac{M_1 \cdot p_1^\square \cdot 100}{M_1 \cdot p_1^\square + M_2 \cdot p_2^\square} \quad \text{și}$$

$$g_2 = \frac{M_2 \cdot p_2^\square \cdot 100}{M_1 \cdot p_1^\square + M_2 p_2^\square}. \tag{11.5}$$

S-a notat cu M_1, M_2 — masele molare ale celor doi componenți. Relațiile (11.5) permit calcularea cantității g_2 de substanță antrenată cu vaporii de apă, respectiv a cantității g_1 necesară de vapori de apă pentru antrenare.

Din (11.5) rezultă că antrenarea cu vapori de apă este cu atît mai eficientă, cu cît masa molară a lichidului puțin volatil M_2 este mai mare, iar presiunea lui de vapori $p_2^\square$ este mare la temperatura procesului (de obicei

Scanned with OKEN Scanner

puțin sub 100°C). Pentru a crește randamentul se folosește abur supraîncălzit, care mărește temperatura de lucru și deci și pe $p^{\square}_{2}$.

Antrenarea cu vapori de apă se utilizează la extragerea benzenului din gudroane, a uleiurilor din plante, purificarea anilinei, naftalinei etc. Tabelul 11.1 prezintă condițiile de lucru la antrenarea cu vapori a cîtorva lichide.

Tabelul 11.1

Condiții experimentale la antrenarea cu vapori de apă a cîtorva lichide

	Substanța antrenată cu vapori	*Temperatura normală de fierbere, tf,°C*	*Temp. la antrenare cu vapori de apă, t'f, °C*	*Compoziția, % greutate*
H_2O +	Anilină	189,9	98,4	23,1
	Benzen	80,2	69,2	91,1
	o-Crezol	190,1	98,8	19,3
	Naftalină	218,2	99,3	14,4
	Nitrobenzen	208,3	99,3	15,3
	Fenol	181,4	98,6	20,9
	Mercur	356,8	100	0,40

11.2. AMESTECURI DE LICHIDE TOTAL MISCIBILE

Legea fazelor pentru un *sistem binar de lichide total miscibile* ($f = 1$) ne dă numărul gradelor de libertate egal cu 3:

$$v = c - f + 2 = 3 \ (T,\ P,\ \text{compoziție}).$$

Pentru a nu lucra cu diagrame tridimensionale, se studiază fie diagrame izoterme p-compoziție, fie diagrame izobare T-compoziție, iar legea fazelor se ia în forma: $v = c - f + 1$.

În figura 11.2 sînt redate diferite cazuri ale variației presiunii totale de vapori cu compoziția.

Tipul I reprezintă *soluții ideale*, care respectă *legea lui* Raoult pe întreg domeniul de concentrații ale celor două lichide. Dacă presiunile parțiale ale componenților din soluție sînt p_1 și p_2: $p_1 = p^{\square}_{1} \cdot x_1$ și $p_2 = p^{\square}_{2} \cdot x_2$, $p^{\square}_{1}$ și $p^{\square}_{2}$ fiind presiunile de vapori ale componenților puri, iar x_1 și x_2 — fracțiile molare în soluție.

Să notăm cu x — concentrația (în fracție molară) componentului 1 în soluție. Presiunea totală de vapori va fi:

$$p = p_1 + p_2 = p^{\square}_{1} x + p^{\square}_{2}(1 - x) = p^{\square}_{2} + (p^{\square}_{1} - p^{\square}_{2}) \cdot x. \qquad (11.6)$$

Se obține o dependență liniară a presiunii totale de vapori de fracția molară în lichid, cum este cazul sistemelor: dibrompropan-dibrommetan (fig. 11.3), benzen-toluen, hexan-octan, bromură de etil-iodură de etil, H_2O-D_2O și altele.

Scanned with OKEN Scanner

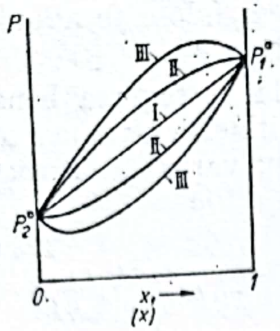


Fig. 11.2. Dependența P-x pentru lichide total miscibile: *I* — soluții ideale; *II* și *III* — soluții reale, (T constant).

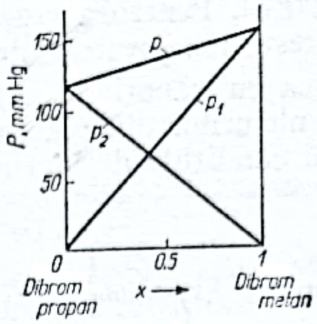


Fig. 11.3. Sistemul dibrompropan-dibrommetan cu comportare ideală.

Cele două lichide sînt similare ca structură și proprietăți, iar forțele de coeziune intermoleculare nu sînt perturbate prin amestecare.

Tipul II reprezintă *sisteme cu abateri moderate de la idealitate* (pozitive sau negative), cum sînt majoritatea sistemelor binare de lichide miscibile.

Tipul III îl dau *sistemele binare cu abateri pozitive sau negative foarte mari*, încît se obțin puncte de maxim sau minim pe diagrame. Acest caz se întîlnește îndeosebi la sisteme în care cei doi componenți în stare pură au presiunile de vapori apropiate ca valoare, dar amestecurile celor două lichide au abateri foarte mari de la idealitate.

11.2.1. AMESTECURI IDEALE. CURBELE PRESIUNE DE VAPORI-COMPOZIȚIE ȘI TEMPERATURĂ-COMPOZIȚIE

Compoziția fazei de vapori este chiar și pentru sisteme ideale diferită de compoziția fazei lichide. Folosind notațiile de mai sus, y și $(1 - y)$ pentru fracțiile molare ale componenților 1 și 2 în vapori și x și $(1 - x)$ — în soluție, se poate scrie:

$$y = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^\square \cdot x}{p_2^\square + (p_1^\square - p_2^\square) \cdot x} \tag{11.7}$$

și

$$1 - y = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^\square (1 - x)}{p_2^\square + (p_1^\square - p_2^\square) \cdot x} \tag{11.8}$$

Deoarece întotdeauna în acest capitol presupunem componentul 1 mai volatil (fig. 11.3), $p_1 > p > p_2$, rezultă că:

$$y/x = p_1^\square/p > 1, \tag{11.9}$$

$$(1 - y)/(1 - x) = p_2^\square/p < 1. \tag{11.10}$$

Expresiile (11.9) și (11.10) demonstrează că întotdeauna vaporii sînt mai bogați decît lichidul în componentul mai volatil.

Scanned with OKEN Scanner

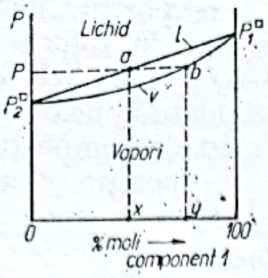


Fig. 11.4. Diagrama izotermă de echilibru lichid-vapori pentru sisteme ideale.

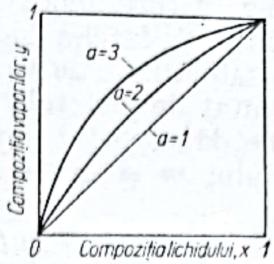


Fig. 11.5. Dependența y-x la sisteme ideale, pentru diferite valori ale raportului $a = p_1^\square/p_2^\square$.

Relațiile (11.7) și (11.8) se pot simplifica dacă notăm: $a = p_1^\square/p_2^\square$. Se obține:

$$y = ax/(1 + (a - 1)\,x) \tag{11.11}$$

și

$$1 - y = (1 - x)/(1 + (a - 1)\,x). \tag{11.12}$$

În consecință, dependența p-y nu mai este liniară. În diagrama de echilibru presiune de vapori-compoziție (fig. 11.4) linia superioară dreaptă exprimă dependența presiunii de vapori de compoziția fazei lichide (curba p-x, notată l). Deasupra curbei l este domeniul existenței fazei lichide — soluție de compoziție variabilă. Curba inferioară v este curba presiunii de vapori funcție de compoziția vaporilor (*curba p-y*). În toate stările cu presiuni mai mici decît *curba v* sistemul este în stare de vapori. Domeniul mărginit de cele două curbe este bifazic monovariant, reprezentînd stări în care coexistă în echilibru lichidul și vaporii saturați. La o anumită presiune de lucru P (fig. 11.4) intersecțiile cu cele două curbe de echilibru l și v, ne dau compozițiile celor două faze. Aceasta înseamnă că la comprimarea izotermă a vaporilor saturați de compoziție y, condensarea în punctul b are ca rezultat apariția primelor picături de lichid de compoziție x *(punctul a)*.

Deoarece $y > x$ diagrama y-x (fig. 11.5) a unui sistem ideal nu este liniară, cu excepția cazului cînd $a = 1$, adică la presiuni egale de vapori ale componenților puri. Figura 11.5 prezintă dependența y-x pentru diferite valori ale lui a. Forma curbei se modifică cu creșterea temperaturii, deoarece și $p_1^\square$ și $p_2^\square$ se modifică.

Relațiile (11.7), (11.8), (11.11) și (11.12) stabilite pentru amestecuri ideale permit să se calculeze compoziția fazei de vapori y, dacă se cunoaște compoziția fazei lichide x și sînt determinate presiunile de vapori ale componenților puri ($p_1^\square$ și $p_2^\square$).

Mai des se utilizează diagramele de echilibru izobare temperatură-compoziție (fig. 11.6), unde t_1^0 și t_2^0 sînt temperaturile de fierbere ale componenților puri. Diagramele p-compoziție și t-compoziție (figurile 11.4 și 11.6) sînt inversate, deoarece componentul cu presiune de vapori mai mare are temperatura de fierbere mai mică și invers.

În diagrama din figura 11.6 curba superioară numită *curbă de condensare* sau de rouă, c, reprezintă dependența t-compoziția vaporilor, iar curba inferioară —

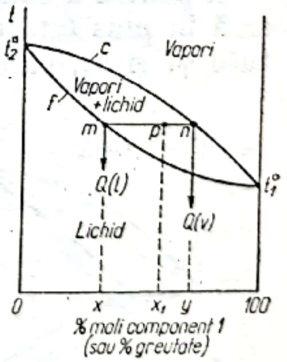


Fig. 11.6. Diagrama izobară de echilibru lichid-vapori pentru sisteme ideale: $Q(l)$ și $Q(v)$ — masele de lichid și de vapori în punctul p.

Scanned with OKEN Scanner

curba de fierbere f corespunde dependenței t-compoziția lichidului. Domeniile de stabilitate a fazelor sînt exact invers ca în figura 11.4: deasupra curbei c este stabilă faza de vapori, sub curba f — faza lichidă. Unui sistem bifazic reprezentat de punctul figurativ p i se poate aplica *regula segmentelor inverse*, care ne dă raportul între masa de lichid de compoziție x, corespunzătoare punctului m și masa de vapori de compoziție y, corespunzătoare punctului n:

$$Q(l)/Q(v) = pn/pm. \tag{11.13}$$

Demonstrația este asemănătoare cu aceea făcută la diagramele solid-lichid (§ 10.1.1). Proprietatea vaporilor de a fi mai bogați în componentul mai volatil este folosită pentru separarea acestuia prin distilare simplă și fracționată la presiune constantă.

11.2.2. AMESTECURI NEIDEALE

În *cazul amestecurilor neideale* de două lichide total miscibile, presiunile de vapori ale componenților în soluție sînt date de *legea lui* Raoult pentru soluții reale; respectînd notațiile de la § 11.2.1. avem:

$$p_1 = p_1^{\square} \cdot a_1 = p_1^{\square} \cdot x \cdot \gamma_1, \tag{11.14}$$

$$p_2 = p_2^{\square} \cdot a_2 = p_2^{\square} \cdot (1 - x) \cdot \gamma_2, \tag{11.15}$$

$$p = p_1 + p_2 = p_2^{\square}\gamma_2 + (p_1^{\square}\gamma_1 - p_2^{\square}\gamma_2)x. \tag{11.16}$$

Concentrațiile componenților (în fracții molare) în faza de vapori vor fi (ținînd cont și de notația $a = p_1^{\square}/p_2^{\square}$):

$$y = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^{\square} x \gamma_1}{p_2^{\square}\gamma_2 + (p_1^{\square}\gamma_1 - p_2^{\square}\gamma_2)x}, \tag{11.17}$$

$$1 - y = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^{\square} \cdot (1 - x) \cdot \gamma_2}{p_2^{\square}\gamma_2 + (p_1^{\square}\gamma_1 - p_2^{\square}\gamma_2)\, x}. \tag{11.18}$$

Deci pentru a construi diagramele de echilibru p-compoziție și y-x este necesară în plus față de amestecurile ideale, cunoașterea coeficienților de activitate γ_1 și γ_2, care pot fi determinați independent după metodele discutate la capitolul 8.

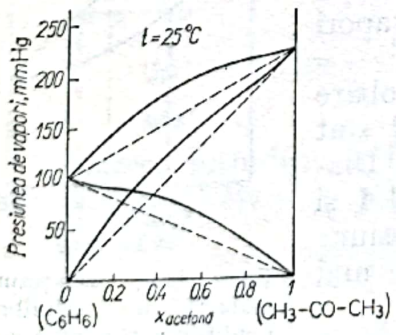


Fig. 11.7. Diagrama P-x pentru sistemul acetonă-benzen la 25°C.

După cum presiunile de vapori au abateri pozitive sau negative de la legile soluțiilor (ideale, curbele p-compoziția lichidului au și ele abateri. Un exemplu este în figura 11.7. În diagrama p-x din figura 11.7 se observă că la amestecuri cu concentrații mari în acetonă fracția molară a acetonei apropiată de 1) presiunea de vapori a acetonei verifică *legea lui* Raoult, în timp ce presiunea vaporilor saturați de benzen verifică *legea lui* Henry (soluții diluate în benzen).

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 11.2 sînt date cîteva exemple de amestecuri binare de lichide cu abateri pozitive și negative de la idealitate.

Tabelul 11.2

Sisteme cu abateri pozitive și negative de la idealitate

Abateri pozitive	*Abateri negative*
Acetonă-Sulfură de carbon	Apă-Acid clorhidric
Acetonă-Alcool etilic	Apă-Acid azotic
Benzen-Acetonă	Acid acetic-Piridină
Apă-Alcool metilic	Acetonă-Cloroform
Benzen-Tetraclorură de carbon	Benzen-Cloroform
Toluen-Tetraclorură de carbon	Cloroform-Eter etilic
Cloroform-Tetraclorură de carbon	
Alcool etilic-Eter etilic	

Schimbările produse datorită abaterilor de la comportarea ideală se reflectă corespunzător în toate cele trei tipuri de diagrame de echilibru: p-compoziție, y-x și T-compoziție. Astfel, linia l a diagramelor p-x nu mai este dreaptă, ci o curbă convexă în sensul pozitiv al ordonatei, la amestecurile cu abateri pozitive și concavă în sensul pozitiv al ordonatei — la cele cu abateri negative (fig. 11.8). Diagramele T-x și x-y au aceeași alură ca la amestecurile ideale, dar pentru calculul lor sînt necesare valorile coeficienților de activitate.

11.2.2.1. Amestecuri azeotrope

Cînd presiunile de vapori ale componenților puri sînt mai apropiate este posibilă apariția pe curba presiunii totale a unui maxim, respectiv minim, chiar dacă deviațiile de la idealitate sînt relativ mici. Aceeași comportare o au și sistemele binare de lichide cu abateri foarte mari de la idealitate, unde de asemenea există un punct de extrem pe curba p-x. Două exemple sînt date în figurile 11.9 și 11.10.

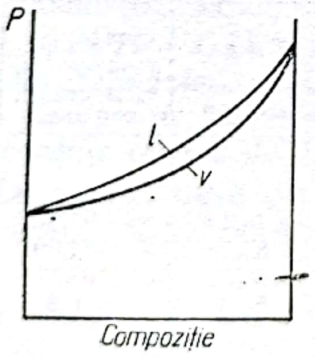


Fig. 11.8. Diagrama P-compoziție pentru sistem cu abateri negative de la idealitate.

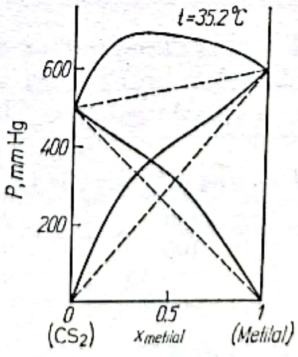


Fig. 11.9. Sistemul metilal-sulfură de carbon.

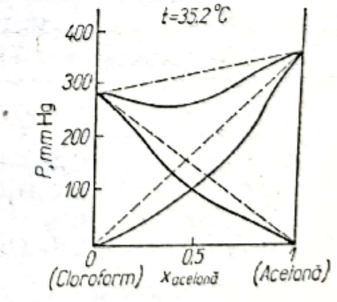


Fig. 11.10. Sistemul acetonă-cloroform.

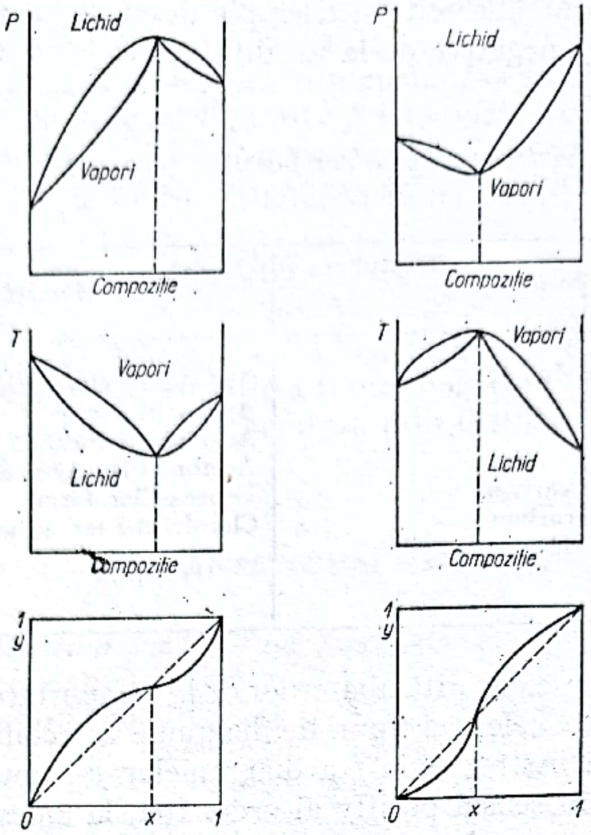


Fig. 11.11. Sistem binar de lichide cu azeotrop cu minim.

Fig. 11.12. Sistem binar de lichide cu azeotrop cu maxim.

Curbele complete pentru aceste situații sînt prezentate comparativ în diagramele p-x, T-x și y-x (figurile 11.11 și 11.12); se obțin în sens invers — minime și respectiv maxime — pe izobarele T-x. Aceste diagrame se pot imagina ca rezultînd prin alăturarea a două diagrame simple lichid-vapori.

Amestecul de compoziție corespunzînd punctului de extrem, fierbe la temperatură constantă și distilă complet, fără să-și schimbe compoziția; acesta este *amestecul azeotrop*, adică amestec inseparabil prin fierbere. La azeotrop, soluția este în echilibru cu vaporii săi de aceeași compoziție ($x = y$ în diagramele y-x).

Amestecurile azeotrope pot fi *pozitive* (cu T minim) sau *negative* (cu T maxim), după sensul abaterilor de la *legea lui* Raoult. Cîteva exemple sînt redate în tabelul 11.3. Din amestecurile azeotrope nu pot fi separați compo-

Tabelul 11.3

Temperatura de fierbere și compoziția unor amestecuri azeotrope

Componenții		Temperatura de fierbere, °C			Compoziția azeotropului % B (greut.)
A	B	A	B	Azeotrop	
Azeotrop cu minim					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	95,57
H_2O	n-C_3H_7OH	100	97,19	87,72	71,69
$(CH_3)_2CO$	CS_2	56,25	46,25	39,25	67
$CHCl_3$	C_2H_5OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Azeotrop cu maxim					
H_2O	HCl	100	−85	110	20,3
H_2O	HI	100	−34	127	57
H_2O	HNO_3	100	86	120,5	68

Scanned with OKEN Scanner

nenții puri prin distilare simplă sau fracționată. În cazul unui azeotrop cu minim, distilarea la orice compoziție dă în faza de vapori amestecul azeotrop, iar faza lichidă rămasă se concentrează într-unul din componenți (depinzînd de ce parte a minimului este sistemul care distilă).

Corespunzător, la distilarea unui sistem binar cu azeotrop cu maxim, în faza de vapori va trece numai component pur (component *1* sau *2*) în timp ce în blaz (în reziduul lichid) rămîne o soluție de compoziția azeotropului. Amestecul azeotrop nu este un compus definit deoarece, ca și la eutectic, compoziția lui se modifică cu presiunea de lucru. Astfel, amestecul de apă ($t.f. = 100\,°C$) și alcool etilic ($t.f. = 78{,}3\,°C$) are la presiunea de 1 atm un azeotrop cu $t.f. = 78{,}15\,°C$ și compoziția 95,57 % alcool. La presiuni de 100 mm Hg, temperatura de fierbere a azeotropului scade la 34,2°C, iar concentrația în alcool la 99,6 % moli. Orice încercare de a separa alcool pur prin distilare este ineficientă.

În general componenții puri se separă din azeotrop prin metode chimice. O altă cale este adăugarea unui al treilea component. Astfel, pentru cazul de mai sus, apă-alcool etilic, adăugarea benzenului formează un sistem cu două straturi: un strat apos și un strat benzenic, ce fierbe la 64,9°C la presiunea atmosferică. Din acest strat benzenic se obține alcool etilic absolut.

11.2.2.2. Legile Gibbs-Konovalov

Proprietățile echilibrului lichid-vapori pot fi sintetizate foarte bine prin cele două *legi* Gibbs-Konovalov.

Legea I stabilește că: *faza de vapori aflată în echilibru cu o soluție, este mai bogată în componentul care adăugat în lichid mărește presiunea totală de vapori a amestecului (sau micșorează temperatura de fierbere)*. La sisteme fără puncte extreme, *legea I* Gibbs-Konovalov se reduce la constatarea făcută anterior: vaporii sînt întotdeauna mai bogați în componentul cel mai volatil. Dar *legea* Gibbs-Konovalov permite prezicerea calitativă a compoziției fazelor și la sistemele azeotrope. Astfel, la sisteme cu minim (fig. 11.11), plecînd de la componentul *2* pur pînă la punctul azeotrop, prin adăugarea componentului *1* se mărește presiunea totală; faza de vapori va fi mai bogată decît lichidul în component mai volatil adică în *1*. Plecînd de la componentul *1* pur și adăugînd component *2*, acesta mărește presiunea de vapori și faza de vapori va fi mai bogată decît lichidul în componentul mai puțin volatil (adică *2*). Aceleași considerații sînt valabile și pentru amestecurile azeotrope cu maxim (fig. 11.12).

Legea a II-a Gibbs-Konovalov se referă la amestecurile azeotrope: *punctele de maxim sau de minim ale diagramelor de echilibru p — compoziție și t — compoziție, reprezintă echilibre între soluție și vaporii săi saturați la care compozițiile celor două faze sînt egale.*

Legile Gibbs-Konovalov se pot stabili plecînd de la *relația* Gibbs-Duhem (relația 5.57) între potențialele chimice μ_1 și μ_2:

$$x_1 \, d\mu_1 + x_2 \, d\mu_2 = 0.$$

Dacă exprimăm potențialul chimic în funcție de presiunea de vapori: $\mu_i = \mu_i^{op} + RT \ln p_i$, rezultă:

$$x_1 \, d \ln p_1 + x_2 \, d \ln p_2 = 0. \qquad (11.19)$$

Scanned with OKEN Scanner

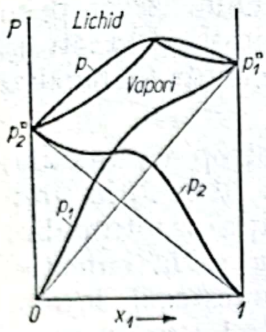


Fig. 11.13. Curbele p_i-compoziție și p_{total}-compoziție, pentru un sistem cu azeotrop cu minim.

Cu notațiile anterioare x — fracția molară a componentului *1* în lichid și $1 - x$ — pentru componentul *2*, ecuația (11.19) devine':

$$x \, \mathrm{d} \ln p_1 + (1 - x) \, \mathrm{d} \ln p_2 = 0, \tag{11.20}$$

$$x \, \mathrm{d}p_1/p_1 + (1 - x) \, \mathrm{d}p_2/p_2 = 0. \tag{11.21}$$

La P și T constante, singura modificare este variația compoziției, $\mathrm{d}x$. Din relația (11.21) rezultă:

$$\frac{x}{p_1} \cdot \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x} + \frac{1 - x}{p_2} \cdot \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x} = 0, \tag{11.22}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x} = - \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x} \cdot \frac{1 - x}{x} \cdot \frac{p_1}{p_2}. \tag{11.23}$$

Relația (11.23) permite aflarea pantei $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}x$ la curba presiunii de vapori a componentului *1* pentru fiecare valoare x, cunoscînd panta celeilalte curbe $\mathrm{d}p_2/\mathrm{d}x$, a presiunii de vapori a componentului *2*.

Panta curbei presiunii totale de vapori va fi deci:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x} \left(1 - \frac{x}{1 - x} \cdot \frac{p_2}{p_1} \right). \tag{11.24}$$

Aplicînd *legea lui* Dalton ($p_i = P \cdot y_i$) în amestecul de vapori, în locul presiunilor parțiale p_1 și p_2 se pot pune fracțiile molare y și $1 - y$:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x} \left(1 - \frac{1 - y}{y} \cdot \frac{x}{1 - x} \right). \tag{11.25}$$

În punctul de extrem: $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x = 0$, deci paranteza din membrul drept al ecuației (11.25) se anulează, adică se obține:

$$x = y \text{ (}\textit{legea a II-a}\text{ Gibbs-Konovalov).} \tag{11.26}$$

Expresia (11.25) poate fi expresia matematică a legii întîi Gibbs-Konovalov.

Să discutăm un sistem azeotrop cu minim, pe curba p-x (v. fig. 11.13), în care componentul *1* este cel mai volatil, după convenția făcută de noi. Pe partea ascendentă a curbei, $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x > 0$ și $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}x > 0$; rezultă că paranteza din ec. (11.25) este pozitivă și deci $y > x$. Pe partea descendentă a curbei, $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x < 0$, iar $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}x > 0$, deci paranteza este negativă și $y < x$.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a IV-a

ECHILIBRUL CHIMIC

Capitolul 12

CONSTANTA DE ECHILIBRU ȘI ENTALPIA LIBERĂ DE REACȚIE

12.1. IZOTERMA DE REACȚIE

Se consideră o reacție chimică generală:

$$\sum_{reac} \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_{prod} \nu_i A_i, \tag{12.1}$$

care decurge la temperatură și presiune constante. Sumele din ec. (12.1) se referă la reactanți *(reac)* și respectiv la produși *(prod)*.

Entalpia liberă a unui sistem format din mai mulți componenți, N, într-o singură fază este o funcție de presiune, temperatură și numerele de moli din fiecare component:

$$G = G\ (T,\ P,\ n_1,\ n_2 \ldots n_N).$$

Diferențiala dG este dată de ecuația (5.52):

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{i=1}^{N} \mu_i\,dn_i, \tag{12.2}$$

unde μ_i este potențialul chimic al componentului A_i.

Dacă în sistem are loc o reacție chimică, numerele de moli, n_i, nu sînt independente ci pot fi exprimate în funcție de *avansarea reacției*, λ. Aceasta este o mărime extensivă (vezi cap. 3.4), care poate lua valori pozitive sau negative, determinate de cantitățile inițiale introduse în sistem n_i^0. În cazul particular cînd $n_i^0 = \nu_i$ pentru toți reactanții și $n_i^0 = 0$ pentru toți produșii, avansarea reacției $\lambda \in [0, 1]$. La momentul inițial cînd reacția nu s-a declanșat, $\lambda = 0$ și devine $\lambda = 1$, cînd cantitățile de reactanți au fost transformate integral în produși (desigur aceștia vor fi tot în cantități stoechiometrice). Mai trebuie menționat că λ este uniformă în volumul de reacție și introducerea ei este posibilă pe baza considerației că *un sistem de reacție poate fi „înghețat"* la orice moment, de exemplu *prin utilizarea unui „anticatalizator"*. O astfel de stare a sistemului este denumită de diferiți autori drept o *stare cu restricție* (sau *cu partiție*), sau o *stare de pseudoechilibru*.

Desigur, dacă sistemul este lăsat să evolueze liber de la starea inițială, se va atinge în final starea de echilibru propriu-zis *. Se poate stabili condiția

* Aceasta este denumită curent stare de echilibru.

de echilibru a sistemului de reacție. S-a arătat (vezi cap. 3.4) că există relațiile (pentru sistem închis):

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda; \quad dn_i = \pm \nu_i \, d\lambda, \tag{12.3}$$

Din ecuațiile (12.2) și (12.3) se obține:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \left(\sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i\right) d\lambda. \tag{12.4}$$

În ecuația (12.4) entalpia liberă este o funcție de trei variabile T, P și λ. Dar dG fiind o diferențială totală, rezultă că termenul din paranteză este derivata parțială a entalpiei libere cu λ, adică:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i \tag{12.5}$$

Această mărime este notată $\Delta^r G_{T,P}$:

$$\Delta^r G_{T,P} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P}, \tag{12.6}$$

fiind egală și de semn contrar ($\Delta^r G_{T,P} = -A$), cu afinitatea chimică introdusă de De Donder. La presiune și temperatură constante ec. (12.4) devine:

$$(dG)_{T,P} = \left(\sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i\right) d\lambda. \tag{12.7}$$

Conform principiului al doilea al termodinamicii (vezi cap. 4.1) reacția va decurge în mod spontan dacă $(dG)_{T,P} < 0$. Aceasta se va realiza deci pentru $d\lambda > 0$ (reacție în sensul reactanți → produși) dacă $\Delta^r G_{T,P} = -A < 0$.

La echilibru, funcția $G_{T,P}(\lambda)$ are o valoare minimă și conform condiției $dG = 0$, rezultă:

$$\Delta^r G_{T,P} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i = 0 \tag{12.8}$$

sau

$$\sum_{reac} \nu_i \mu_i = \sum_{prod} \nu_i \mu_i, \tag{12.9}$$

relație formal similară stoechiometriei reacției (12.1).

12.1.1. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN FAZĂ GAZOASĂ IDEALĂ. CONSTANTA K_P

Pentru simplitate vom analiza mai întîi *condiția de echilibru pentru un sistem de reacție în fază gazoasă, ideal*. Potențialul chimic al unui component, gaz ideal, este (ec. 7.16):

$$\mu_i = \mu_i^{op}(T) + RT \ln P_i, \tag{12.10}$$

unde $\mu_i^{op}(T)$ este potențialul chimic standard, funcție numai de temperatură.

Înlocuind în ecuația (12.8) se obține:

$$\Delta^r G_{T,P} = \left[\sum_{prod} \nu_i \mu_i^{op}(T) - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^{op}(T)\right] + RT \ln \left(\prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i}\right). \tag{12.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Termenul din parantezele drepte este dependent doar de temperatură și este denumit variația de entalpie liberă standard de reacție:

$$\Delta^r G_T^\circ \equiv \sum_{prod} \nu_i \mu_i^{op}(T) - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^{op}(T) \tag{12.12}$$

La echilibru $\Delta^r G_{T,P} = 0$, deci:

$$\Delta^r G_T^\circ = - RT \ln \left(\prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i} \right)_{echilibru}. \tag{12.13}$$

Expresia din paranteză este constanta de echilibru exprimată prin presiuni parțiale:

$$K_P(T) = \left(\prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i} \right)_{echilibru}. \tag{12.14}$$

Pentru $T = constant$, rezultă și $K_P(T) = constant$, stabilindu-se astfel pe cale termodinamică *legea acțiunii maselor*. Se poate deci scrie:

$$\Delta^r G_T^\circ = - RT \ln K_P(T). \tag{12.15}$$

Înlocuind în ecuația (12.11), expresia pentru $\Delta^r G_T^\circ$, se obține:

$$\Delta^r G_{T,P} = - RT \ln K_P(T) + RT \ln \left(\prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i} \right) \tag{12.16}$$

în care presiunile parțiale din ultimul termen nu corespund stării de echilibru ci se referă la o stare „cu restricție", pe care sistemul o atinge la un moment dat. Dacă se notează raportul:

$$Q_P = \prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i} \tag{12.17}$$

(12.16) devine:

$$\Delta^r G_{T,P} = - RT \ln (K_P(T)/Q_P). \tag{12.18}$$

Relația (12.18) este denumită *izoterma de reacție* V a n' t H o f f (1866). Cele două expresii (12.15) și (12.18) pot fi interpretate astfel:

— Funcția $\Delta^r G_T^\circ$ *indică poziția echilibrului într-o reacție dată*, respectiv *proporția reactanți-produși în amestecul de echilibru*. Cînd $\Delta^r G_T^\circ < 0$, constanta de echilibru $K_P(T) > 1$, amestecul de echilibru avînd o proporție mai mare de produși față de reactanți *. Pentru $\Delta^r G_T^\circ > 0$ rezultă $K_P(T) < 1$, amestecul de echilibru fiind mai bogat în reactanți;

— Funcția $\Delta^r G_{T,P} \equiv (\partial G/\partial \lambda)_{T,P}$, *indică posibilitatea evoluției sistemului (respectiv a reacției) de la starea cu restricție* (Q_P), *către starea de echilibru propriu-zis* ($K_P(T)$). Pentru $Q_P < K_P(T)$, rezultă $\Delta^r G_{T,P} < 0$ și deci la înlăturarea restricției reacția va decurge în sensul reactanți → produși, tinzînd spre atingerea echilibrului. Dacă $Q_P > K_P(T)$, $\Delta^r G_{T,P} > 0$ reacția nu poate decurge spontan decît în sens invers, adică produși → reactanți.

Sensul fizic al mărimilor și ecuațiilor de mai sus poate fi discutat pe baza unui exemplu. Să considerăm reacția în fază gazoasă:

$$A + B \rightleftarrows 2C$$

* Desigur coeficienții stoechiometrici influențează și ei proporția reactanți-produși la echilibru, afirmația fiind strict valabilă pentru coeficienți stoechiometrici $\nu_i = 1$.

Scanned with OKEN Scanner

Expresia entalpiei libere (extensive) a sistemului este:

$$G = \sum_{i=1}^{3} n_i \mu_i = \sum_{i=1}^{3} n_i (\mu_i^{op}(T) + RT \ln P_i). \tag{12.19}$$

Presiunile parțiale pot fi exprimate prin fracțiile molare x_i și presiunea totală P pe baza *legii lui* Dalton: $P_i = x_i P$. Atunci (fără argumentul T pentru simplitate):

$$G = \sum_{i=1}^{3} n_i (\mu_i^{op} + RT \ln P + RT \ln x_i). \tag{12.20}$$

Să analizăm funcția G în cazul cînd $P = 1$ atm și cantitățile inițiale sînt $n_A^0 = n_B^0 = 1$ mol și $n_C^0 = 0$. (Ecuația (12.20) devine:

$$G = n_A \mu_A^{op} + n_B \mu_B^{op} + n_C \mu_C^{op} + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + n_C \ln x_C). \tag{12.21}$$

Cantitățile n_i și fracțiile molare x_i pot fi exprimate printr-o singură variabilă, avansarea λ, utilizînd relațiile:

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda \text{ și } x_i = n_i / \sum n_i.$$

Rezultă pentru o anumită avansare λ:

$$n_A = 1 - \lambda; \quad n_B = 1 - \lambda; \quad n_C = 2\lambda; \quad \sum_{i=1}^{3} n_i = 2.$$

Fracțiile molare sînt corespunzător:

$$x_A = 0{,}5\ (1 - \lambda); \quad x_B = 0{,}5\ (1 - \lambda); \quad x_C = \lambda. \tag{12.22}$$

Expresia entalpiei libere devine:

$$G = (1 - \lambda)[\mu_A^{op} + \mu_B^{op}] + 2\lambda \mu_C^{op} + 2RT[(1 - \lambda) \ln 0{,}5\ (1 - \lambda) + \lambda \ln \lambda]. \tag{12.23}$$

Deoarece s-a pornit inițial de la 1 mol A și 1 mol B, λ variază între 0 și 1. În figura 12.1 s-a reprezentat grafic funcția $G_{T,P}(\lambda)$. Curba corespunzătoare este IEF. Punctul I corespunde valorii $\lambda = 0$. Valoarea funcției este:

$$G = \mu_B^{op} + \mu_B^{op} + 2RT \ln 0{,}5, \tag{12.24}$$

deoarece $\lim_{\lambda \to 0} \lambda \ln \lambda = 0$.

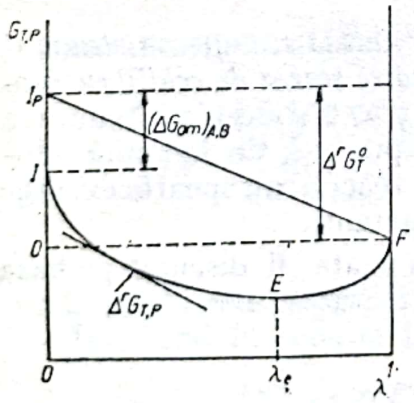


Fig. 12.1. Funcția $G_{T,P}(\lambda)$ pentru reacția $A + B \rightleftarrows 2\ C$.

Punctul F corespunde valorii $\lambda = 1$, valoarea funcției fiind $G = 2\mu_C^0(T)$, deoarece $\lim_{\lambda \to 1} (1 - \lambda) \ln 0{,}5\ (1\text{-}\lambda) = 0$.

Punctul I_p corespunde valorii $G = \mu_A^0(T) + \mu_B^{op}(T)$, adică stării de reactanți puri (neamestecați). Segmentul $I_p I$ corespunde amestecării reactanților (fără reacție), fiind egal cu variația entalpiei libere de amestecare:

$$(\Delta G_{am})_{A,B} = 2\ RT \ln 0{,}5 < 0. \tag{12.25}$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea minimului E corespunde condiției de echilibru:

$$\Delta^r G_{T,P} \equiv (\partial G/\partial\lambda)_{T,P} = 0; \quad (\partial^2 G/\partial\lambda^2)_{T,P} > 0. \tag{12.26}$$

Se obține prin derivare:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial\lambda}\right)_{T,P} = [2\mu_C^{op} - \mu_A^{op} - \mu_B^{op}] + RT \ln \frac{4\lambda_e^2}{(1-\lambda_e)^2} = 0, \tag{12.27}$$

unde λ_e este avansarea de echilibru. Rezultă și

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\lambda^2}\right)_{T,P} = \frac{2RT}{\lambda(1-\lambda)} > 0. \tag{12.28}$$

Comparînd ec. (12.27) cu (12.15) rezultă:

$$\Delta^r G_T^\circ = 2\mu_C^{op} - \mu_A^{op} - \mu_B^{op} = -RT \ln \frac{4\lambda_e^2}{(1-\lambda_e)^2} = -RT \ln K_p(T). \tag{12.29}$$

Forma curbei IEF este determinată de expresia:

$2RT[(1-\lambda) \ln 0{,}5(1-\lambda) + \lambda \ln \lambda]$, din funcția G, care reprezintă efectul amestecării componenților participanți la reacție. Dacă acest termen nu ar apărea, funcția G s-ar reduce la dreapta I_pF.

Semnificația entalpiei libere de reacție (sau afinității) rezultă din relația: $\Delta^r G_{T,P} = -A = (\partial G/\partial\lambda)_{T,P}$ și este deci panta tangentei într-un punct la curba $G(\lambda)$.

Se observă că în orice stare de pe ramura IE, panta tangentei este negativă, deci $\Delta^r G_{T,P} < 0$ (sau $A > 0$), ceea ce corespunde evoluției spontane a sistemului către starea de echilibru (reactanți → produși).

Pe ramura EF panta tangentelor este pozitivă, deci $\Delta^r G_{T,P} > 0$ (sau $A < 0$). Reacția este imposibilă în sensul formării produșilor, dar poate evolua spontan în direcția produși → reactanți (către echilibru).

În punctele $\lambda = 0$ și $\lambda = 1$ se obțin la limită valorile:

$$\Delta^r G_{T,P} \equiv -A = -\infty \text{ și respectiv,}$$
$$\Delta^r G_{T,P} \equiv -A = +\infty.$$

Curba $\Delta^r G_{T,P}(\lambda)$ este reprezentată în figura 12.2.

Desigur toate punctele curbei IEF cu excepția minimului E reprezintă stări „cu restricție". Punctul E reprezintă starea de echilibru propriu-zis.

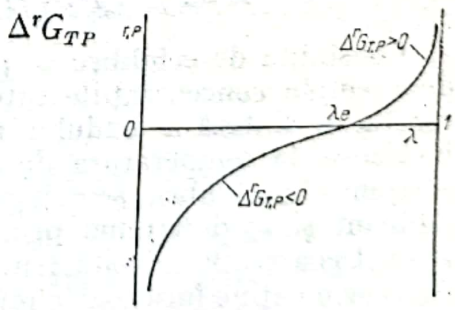


Fig. 12.2. Funcția $\Delta^r G_{T,P}(\lambda) \equiv -A(\lambda)$.

Scanned with OKEN Scanner

12.1.2. ALTE CONSTANTE DE ECHILIBRU

Prin ec. (12.14) s-a introdus *constanta de echilibru* $K_P\ (T)$. Este posibil să se exprime însă (la gaze ideale) *constanta de echilibru și prin fracții molare* K_x, *numere de moli* K_n și *concentrații molare* K_C. Prin analogie cu ec. (12.14) pentru $K_P\ (T)$, se definesc:

$$K_x = \left(\prod_{prod} x_i^{\nu_i} / \prod_{reac} x_i^{\nu_i} \right)_{echilibru}. \tag{12.30}$$

$$K_n = \left(\prod_{prod} n_i^{\nu_i} / \prod_{reac} n_i^{\nu_i} \right)_{echilibru}. \tag{12.31}$$

$$K_C = \left(\prod_{prod} c_i^{\nu_i} / \prod_{reac} c_i^{\nu_i} \right)_{echilibru}. \tag{12.32}$$

Pentru un amestec de gaze ideale sînt valabile relațiile:

$$P_i = x_i P; \quad P_i = n_i P / \Sigma n_i \quad \text{și} \quad P_i = c_i RT.$$

Se pot obține relațiile de legătură:

$$K_P(T) = K_x P^{\Delta\nu}; \quad K_P(T) = K_n (P/\Sigma n_i)^{\Delta\nu}. \tag{12.33}$$

$$K_P(T) = K_C (RT)^{\Delta\nu},$$

unde $\Delta\nu$ are semnificația:

$$\Delta\nu = \sum_{prod} \nu_i - \sum_{reac} \nu_i. \tag{12.34}$$

Cele patru constante de echilibru sînt numeric egale numai cînd $\Delta\nu = 0$. De exemplu la reacțiile în fază gazoasă:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

care au $\Delta\nu = 0$, rezultă $K_P = K_x = K_C = K_n$.

În general pentru constanta K_P, trebuie specificate unitățile folosite în exprimarea presiunilor parțiale. De exemplu, constanta de echilibru K_P a reacției de sinteză a amoniacului

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

este la 500 C:

$$K_P(T) = P^2_{NH_3} / P_{N_2} P^3_{H_2} = 1{,}56 \cdot 10^{-5}, \ (P_i \text{ în atm}).$$

Constanta de echilibru se poate determina experimental, determinîndu-se de exemplu concentrațiile tuturor componenților, la echilibru. Astfel, pentru reacția de sinteză a acidului iodhidric amestecul de $H_2 + I_2$ (sau HI) se încălzește la temperatura dorită. După un timp suficient de mare ca reacția să ajungă la echilibru, se răcește brusc sistemul pînă la temperatura mediului ambiant și se determină prin analiză chimică, compoziția amestecului de gaze. Deoarece la această temperatură viteza de reacție este mică (vezi cap. 26.1) se menține încă foarte multă vreme compoziția de echilibru, pe care a avut-o sistemul la temperaturi înalte. Se spune că echilibrul a fost „înghețat".

Scanned with OKEN Scanner

12.1.3. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Reacțiile chimice în gaze sau soluții pot avea loc în ambele sensuri. De exemplu, la reacția de sinteză a acidului iodhidric:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI,$$

echilibrul trebuie înțeles prin faptul că poate fi atins fie pornind de la H_2 și I_2 pure, fie de la HI pur (fig. 12.3.).

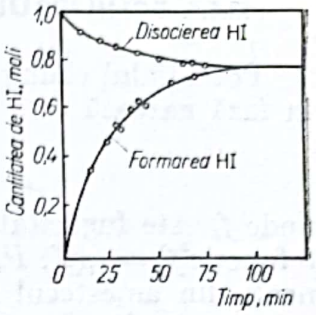


Fig. 12.3. Evoluția spre starea de echilibru în reacția $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$.

În practica industrială este deosebit de importantă evaluarea exactă a compoziției sistemului în starea de echilibru chimic și a gradului de transformare a reactanților în produși de reacție. Echilibrul chimic poate fi caracterizat prin constanta de echilibru (de exemplu K_c, ec. 12.32). Sensul fizic al acesteia poate fi înțeles prin următorul raționament cinetic: *viteza reacțiilor chimice în gaze sau soluții este proporțională cu masa activă (concentrația) a substanțelor reactante.*

De exemplu, pentru reacția de mai sus vitezele de reacție sînt (vezi cap. 25.1):

$$v_1 = k_1 c_{H_2} c_{I_2} \quad \text{și} \quad v_2 = k_2 c^2_{HI}, \tag{12.35}$$

unde : v_1, v_2 sînt respectiv vitezele reacțiilor de la stînga la dreapta și de la dreapta la stînga, c_{H_2}, c_{I_2} și c_{HI} — concentrațiile molare ale celor trei substanțe, iar k_1, k_2 — constantele de viteză.

La echilibru cele două reacții opuse nu încetează, ci ele decurg cu viteze egale, adică se stabilește un *echilibru dinamic*. Deci la echilibru $v_1 = v_2$ și se poate scrie:

$$c^2_{HI}/c_{H_2} c_{I_2} = k_1/k_2 = K_c,$$

k_1 și k_2 fiind niște constante, și raportul lor K_c este o constantă denumită *constanta de echilibru.*

Pentru o reacție chimică generalizată:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

vitezele de reacție vor fi:

$$v_1 = k_1 c^{\nu_1}_{A_1} c^{\nu_2}_{A_2} \ldots \quad \text{și} \quad v_2 = k_2 c^{\nu'_1}_{A'_1} c^{\nu'_2}_{A'_2} \ldots$$

Pentru constanta de echilibru se obține următoarea expresie:

$$K_c = (c^{\nu'_1}_{A'_1} c^{\nu'_2}_{A'_2})/(c^{\nu_1}_{A_1} c^{\nu_2}_{A_2} \ldots)_{echilibru} \tag{12.36}$$

sau

$$K_c = (c\Pi^{\nu'_i}_{A'_i}/\Pi c^{\nu_i}_{A_i})_{echilibru},$$

adică o expresie identică cu cea obținută pe cale termodinamică (ec. 12.32).

Ecuația (12.36) este cunoscută sub numele de *legea acțiunii maselor* și este descoperită ca *lege empirică*, de Guldberg și Waage în 1863.

12.1.4. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN FAZĂ GAZOASĂ REALĂ. CONSTANTA K_f

Potențialul chimic al unui component cu comportare reală, într-un sistem în fază gazoasă este (ec. 7.17):

$$\mu_i = \mu_i^{0f}(T) + RT \ln f_i,$$

unde f_i este fugacitatea componentului i în amestecul de gaze. Aceasta este o funcție $f_i = f_i(T, P, x_1 \dots x_{N-1})$, de T, P și fracțiile molare a $N-1$ componenți din amestecul gazos.

Procedînd similar tratării din cap. 12.11 se obține *constanta de echilibru exprimată în fugacități:*

$$K_f(T) = \left(\prod_{prod} f_i^{\nu_i} / \prod_{reac} f_i^{\nu_i}\right)_{echilibru}. \qquad (12.37)$$

De observat că expresia constantei de echilibru are aceeași formă ca la sisteme ideale, fugacitățile luînd locul presiunilor parțiale. Rezultă astfel:

$$\Delta^r G_T^0 = - RT \ln K_f(T). \qquad (12.38)$$

Între fugacități și presiuni parțiale există relația:

$$f_i = \varphi_i P_i,$$

cu condiția limită $\lim_{P \to 0} \varphi_i = 1$.

φ_i este coeficientul de fugacitate care tinde către valoarea 1 la presiuni joase, corespunzînd comportării ideale ($f_i = P_i$).

Expresia constantei de echilibru devine:

$$K_f(T) = \left(\prod_{prod} \varphi_i^{\nu_i} / \prod_{reac} \varphi_i^{\nu_i}\right)\left(\prod_{prod} P_i^{\nu_i} / \prod_{reac} P_i^{\nu_i}\right)_{echilibru} = K_\varphi K_p(T). \qquad (12.39)$$

Desigur la sisteme ideale $K_\varphi = 1$ și $K_f(T) = K_p(T)$.

12.2. INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

12.2.1. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Temperatura acționează ca *o variabilă independentă asupra echilibrului chimic.* Influența temperaturii se poate analiza prin *efectul acesteia asupra constantei de echilibru sau direct asupra avansării de echilibru.*
Vom prezenta pe rînd cele două posibilități.

12.2.1.1. Variația constantei de echilibru cu temperatura

Aceasta poate fi dedusă pe baza *ecuației* Gibbs-Helmholtz (ec. 5.30):

$$\left(\frac{\partial(\Delta^r G_T^0/T)}{\partial T}\right)_P = - \frac{\Delta^r H_T^0}{T^2}. \qquad (12.40)$$

Scanned with OKEN Scanner

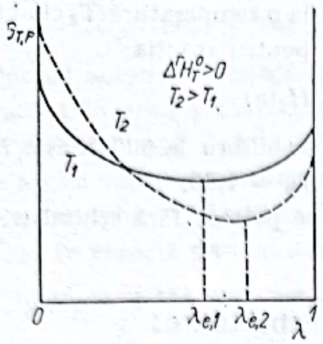


Fig. 12.4. Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic. $\Delta^r H_T^0 > 0$.

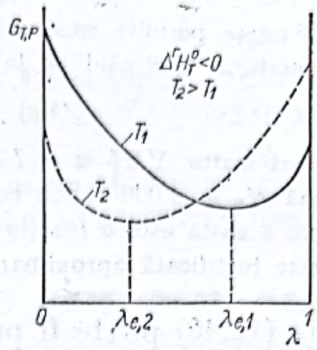


Fig. 12.5. Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic. $\Delta^r H_T^0 < 0$.

Folosind expresia $\Delta^r G^\circ(T)$ (ec. 12.15), pentru sistem ideal gazos se obține *izobara de reacție* a lui V a n 't H o f f:

$$\mathrm{d} \ln K_p(T)/\mathrm{d}T = \Delta^r H_T^\circ / RT^2. \tag{12.41}$$

Trecerea la derivata obișnuită este posibilă deoarece $K_p(T)$ depinde numai de temperatură. Pentru sisteme reale în fază gazoasă rezultă similar:

$$\mathrm{d} \ln K_f(T)/\mathrm{d}T = \Delta^r H_T^0 / RT^2. \tag{12.42}$$

Se va analiza în continuare, din motive de simplitate, ecuația (12.41). Aceasta ne permite să stabilim sensul în care se modifică valoarea K_p în funcție de temperatură. Se observă că derivata funcției $\ln K_p(T)$ are același semn cu căldura de reacție $\Delta^r H_T^0$. Deci cînd $\Delta^r H_T^0 > 0$, adică *la reacții endoterme, creșterea temperaturii* conduce la *creșterea constantei de echilibru*. Aceasta implică deplasarea punctului de echilibru în sistem spre produși (fig. 12.4).

La reacțiile exoterme ($\Delta^r H_T^0 < 0$) are loc un efect invers (fig. 12.5).

Prin integrarea ecuației (12.41) se obține:

$$\ln K_p(T) = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta^r H_T^0}{T^2} \mathrm{d}T + \frac{I}{R}. \tag{12.43}$$

Constanta de integrare I are aceeași valoare ca cea din forma integrată a *ecuației* G i b b s-H e l m h o l t z (ec. 5.32) din care se poate deduce direct (ec. 12.43).

Căldura de reacție variază cu temperatura după *relația lui* K i r c h h o f f (vezi cap. 3.6):

$$\Delta^r H_T^0 = \Delta^r H_T^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta^r C_p \, \mathrm{d}T. \tag{12.44}$$

Dar $\Delta^r C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$, (vezi ec. 3.54).

Se obține:

$$\Delta^r H_T^0 = \Delta^r H_0^\circ + \Delta a T + \Delta b T^2/2 + \Delta c T^3/3, \tag{12.45}$$

unde $\Delta^r H_0^\circ$ este o căldură de reacție convențională la 0K (vezi 3.56).

Într-o primă aproximare se poate considera că într-un interval de temperatură dat, căldura de reacție $\Delta^r H_T^0 = constant$, adică $\Delta^r C_P = 0$. Se obține: integrînd definit ecuația (12.41):

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta^r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \tag{12.46}$$

Scanned with OKEN Scanner

Această relație permite calculul constantei de echilibru la o temperatură T_2 cînd se cunoaște K_p la temperatura T_1 și căldura de reacție. De exemplu, pentru reacția

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

la temperaturi înalte $\Delta^r H^0_T \approx -7\,300$ cal, constanta de echilibru la 600°K este $K_p = 15{,}24$. Se calculează K_p la 1 000°K, cu ec. (12.46). Se obține $K_p = 1{,}33$.

Deoarece aceasta este o reacție în fază gazoasă care se petrece fără schimbare de volum ($\Delta\nu = 0$), este justificată aproximarea $\Delta C_p \approx 0$.

Relația (12.46) poate fi pusă și sub forma următoare:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta^r H^0_T}{4{,}576\,T} + B. \qquad (12.47)$$

În figura 12.6 este reprezentată variația $\log K_p$ în funcție de inversul temperaturii $\left(\frac{1}{T}\right)$ la reacția:

$$H_2(g) + 1/2\,S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$$

Punctele experimentale se plasează pe o linie dreaptă, după ecuația (12.47). Deci și în acest caz $\Delta^r C_p \approx 0$ și $\Delta^r H^0_T$ este o constantă în intervalul de temperatură considerat. Din panta dreptei se poate calcula căldura de reacție $\Delta^r H^0_T$. Se obține:

$$\Delta^r H^0_T = \operatorname{tg}\alpha \cdot 4{,}576 = -4\,650 \cdot 4{,}576 = -22\,000 \text{ cal.}$$

Ambele reacții discutate sînt exoterme și constanta de echilibru K_p se micșorează cînd temperatura crește.

Rezolvarea riguroasă a integralei din (12.43) se face luînd în considerare variația căldurii de reacție în funcție de temperatură. Prin introducerea ec. (12.45) în (12.43) și integrare, se obține:

$$\ln K_p = -\Delta^r H^\circ_0/RT + (\Delta a/R)\ln T + (\Delta b/2R)\,T + (\Delta c/6R)\,T^2 + I/R \qquad (12.48)$$

sau

$$\lg K_p = -\Delta^r H^\circ_0/4{,}576\,T + (\Delta a/1{,}987)\lg T + (\Delta b/9{,}15)\,T + (\Delta c/27{,}45)\,T^2 + I/4{,}576. \qquad (12.49)$$

Pentru a evalua constanta de integrare este necesară o valoare experimentală a constantei de echilibru la o temperatură dată.

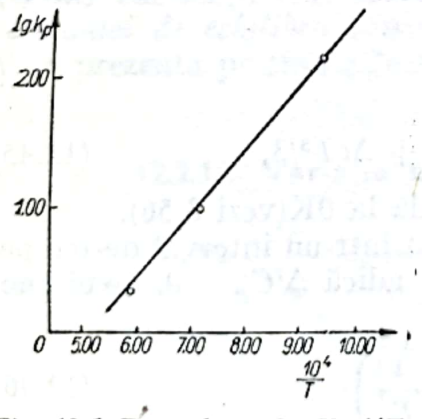


Fig. 12.6. Dependența $\lg K_p$-$1/T$.

Aceasta se poate obține fie prin calcul termochimic din relațiile

$$\Delta^r G^0_T = -RT\ln K_p \text{ și } \Delta^r G^0_T = \Delta^r H^0_T - T\Delta^r S^0_T,$$

fie printr-o determinare experimentală.

Să luăm ca exemplu reacția de sinteză a amoniacului:

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

pentru care $\Delta^r H^0_{298} = -29\,080$ cal, iar capacitățile calorice molare sînt:

$$C_p(H_2) = 6{,}50 + 9{,}10^{-4}\,T,$$

$$C_p(N_2) = 6{,}50 + 1{,}0\cdot 10^{-3}\,T;\quad C_p(NH_3) = 8{,}04 + 7{,}10^{-4}\,T + 5\cdot 10^{-6}\,T^2$$

Scanned with OKEN Scanner

De unde:

$$\Delta^r C_p = 2C_p(NH_3) - 3C_p(H_2) - C_p(N_2) = -9{,}92 - 2{,}3 \cdot 10^{-3}\, T + 1 \cdot 10^{-3}\, T^2.$$

Introducînd acești coeficienți și pe $\Delta^r H^0_{298}$ în ec. (12.45) se obține $\Delta^r H^\circ_0 = -19\,000$ cal.

Introducînd în relația (12.49) se obține $\lg K_p = 19\,000/4{,}576\, T - (9{,}92/1{,}987) \log T - (-2{,}3 \cdot 10^{-3}/9{,}150)\, T + (1 \cdot 10^{-5}/27{,}450)\, T^2 + I/R$.

Pentru a găsi valoarea constantei de integrare I, este necesară o valoare a lui K_p la o temperatură. De exemplu, la 673 K, $\lg K_p = -3{,}74$. Utilizînd această valoare obținem $I/R = 4{,}2$.

Înlocuind în ecuația de mai sus se obține relația:

$$\lg K_p = 4\,154{,}8/T - 4{,}96 \log T - 0{,}25 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}36 \cdot 10^{-6}\, T^2 + 4{,}2,$$

care permite calculul constantei de echilibru K_p la orice temperatură. Menționăm că ecuația se aplică numai în intervalul de temperaturi în care sînt valabile ecuațiile capacităților calorice molare C_p.

12.2.1.2. Variația avansării de echilibru cu temperatura

Pentru o stare oarecare „cu restricție", s-a introdus funcția entalpie liberă de reacție. Se poate scrie considerînd dependența de avansare:

$$(\partial G/\partial\lambda)_{T,P} \equiv \Delta^r G_{T,P}(T, P, \lambda) \equiv -A(T, P, \lambda), \tag{12.50}$$

care pentru echilibru implică $\Delta^r G_{T,P}(T, P\lambda_e) = 0$, adică $\lambda_e(T, P)$. Se poate introduce în general diferențiala:

$$\mathrm{d}(\Delta^r G_{T,P}) = \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial P}\mathrm{d}P + \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial\lambda}\mathrm{d}\lambda, \tag{12.51}$$

Aplicînd relațiile derivatelor parțiale rezultă:

$$\mathrm{d}(\Delta^r G_{T,P}) = -\Delta^r S_{T,P}\,\mathrm{d}T + \Delta^r V\,\mathrm{d}P + \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial\lambda}\mathrm{d}\lambda \tag{12.52}$$

sau

$$\mathrm{d}(\Delta^r G_{T,P}) = \frac{\Delta^r G_{T,P} - \Delta^r H_{T,P}}{T}\mathrm{d}T + \Delta^r V\,\mathrm{d}P + \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial\lambda}\mathrm{d}\lambda. \tag{12.53}$$

Această relație generală poate fi aplicată pentru deplasarea echilibrului chimic cu temperatura. Deoarece sistemul este în echilibru $\Delta^r G_{T,P} = 0$ și de asemenea $\mathrm{d}(\Delta^r G_{T,P}) = 0$, deplasarea făcîndu-se între stări de echilibru. Atunci:

$$-(\Delta^r H_{T,P}/T)\,\mathrm{d}T + \Delta^r V\,\mathrm{d}P + [\partial(\Delta^r G_{T,P})\,\partial\lambda]_e\,\mathrm{d}\lambda_e = 0. \tag{12.54}$$

Pentru presiune constantă rezultă:

$$(\partial\lambda_e/\partial T)_p = \Delta^r H_{T,P}/T[\partial(\Delta^r G_{T,P})/\partial\lambda]_e, \tag{12.55}$$

care dă variația avansării λ_e cu temperatura. Din condiția de echilibru (și stabilitate) a echilibrului rezultă:

$$\partial(\Delta^r G_{T,P})/\partial\lambda \equiv (\partial^2 G/\partial\lambda^2)_{T,P} > 0. \tag{12.56}$$

Se observă că derivata $\partial\lambda_e/\partial T$ are același semn cu căldura de reacție $\Delta^r H_{T,P}$. *Pentru reacții endoterme* ($\Delta^r H_{T,P} > 0$), *la creșterea temperaturii rezultă o creștere a valorii* λ_e *în concordanță cu relația izobarei lui* Van 't Hoff.

Modul în care avansarea λ_e variază cu temperatura este redat în figurile 12.7, 12.8 pentru reacții endoterme, respectiv exoterme.

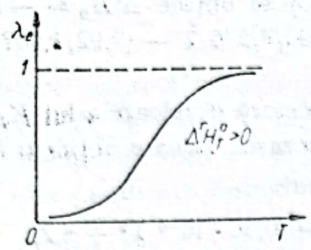


Fig. 12.7. Dependența avansării λ_e de temperatură. $\Delta^r H_{T,P} > 0$.

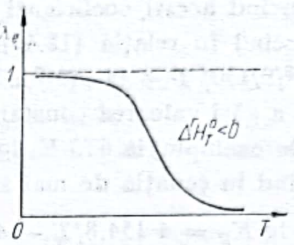


Fig. 12.8. Dependența avansării λ_e de temperatură. $\Delta^r H_{T,P} < 0$.

12.2.2. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Efectul presiunii asupra echilibrului chimic poate fi analizat, de asemenea, pe baza constantei de echilibru (K_x) sau a avansării de echilibru.

12.2.2.1. Variația constantei de echilibru cu presiunea

Variația constantei de echilibru cu presiunea se poate obține utilizînd faptul că la gaze, datorită modelului adoptat:

$$(\partial \ln K_p/\partial P)_T = 0, \tag{12.57}$$

Considerînd ecuația de legătură $K_p = K_x P^{\Delta\nu}$ rezultă:

$$(\partial \ln K_x/\partial P)_T + \Delta\nu(\partial \ln P/\partial P)_T = 0 \tag{12.58}$$

sau

$$(\partial \ln K_x/\partial P)_T = -\Delta\nu/P. \tag{12.59}$$

Se observă că *deși constanta K_p nu depinde de presiune, aceasta modifică valoarea constantei K_x deci a valorii avansării de echilibru.*

Ecuația (12.59) permite (la echilibre în gaze ideale) să se prevadă influența presiunii pe seama semnului mărimii $\Delta\nu$:

— La reacții cu $\Delta\nu = 0$, *efectul presiunii este nul*;

— la reacții cu $\Delta\nu > 0$ (creștere de volum), creșterea presiunii *conduce la micșorarea valorii K_x*. Echilibrul „se deplasează" în sensul unei proporții mai mari de reactanți în amestec, la creșterea presiunii. Dacă prezintă interes produșii de reacție, *efectul creșterii presiunii este nefavorabil*;

— la reacții cu $\Delta\nu < 0$ (micșorare de volum), creșterea presiunii produce *mărirea valorii K_x*. „Deplasarea" se produce în sensul *creșterii proporției de produși în amestec*, la ridicarea presiunii. Pentru obținerea unui *randament* mai bun în produși este *necesară mărirea presiunii*.

La gaze reale influența presiunii se manifestă mai complex. Deoarece constanta K_f nu depinde de presiune:

$$(\partial \ln K_f/\partial P)_T = 0 \tag{12.60}$$

și considerînd legătura:

$$K_f = K_\varphi K_x P^{\Delta\nu} \tag{12.61}$$

se obține:

$$(\partial \ln K_x/\partial P)_T = -[\Delta\nu/P + (\partial \ln K_\varphi/\partial P)_T]. \tag{12.62}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (12.62) se reduce la (12.59) pentru $K_\varphi = 1$ (comportare ideală). Considerînd expresia constantei K_φ (ec. 12.39) rezultă:

$$(\partial \ln K_\varphi/\partial P)_T = \sum_{prod} \nu_i (\partial \ln \varphi_i/\partial P)_T - \sum_{reac} \nu_i (\partial \ln \varphi_i/\partial P)_T. \qquad (12.63)$$

Folosind expresia dependenței coeficientului de fugacitate de presiune (vezi ec. 6.52):

$$(\partial \ln \varphi_i/\partial P)_T = \bar{V}_i/RT - 1/P, \qquad (12.64)$$

ec. (12.63) devine:

$$(\partial \ln K_x/\partial P)_T = -\Delta^r V/RT, \qquad (12.65)$$

cu notația $\Delta^r V = \sum_{prod} \nu_i \bar{V}_i - \sum_{reac} \nu_i \bar{V}_i$.

Utilizarea ec. (12.65) necesită cunoașterea volumelor parțial molare în amestecul de echilibru. *Influența presiunii se manifestă similar cazului ideal, pentru* $\Delta^r V = 0$, $\Delta^r V > 0$ și respectiv $\Delta^r V < 0$.

12.2.2.2. Variația avansării de echilibru cu presiunea

Variația avansării de echilibru cu presiunea rezultă din ec. (12.54). pentru temperatură constantă:

$$(\partial \lambda_e/\partial P)_T = -\Delta^r V/[\partial(\Delta^r G_{T,P})/\partial \lambda]_e \qquad (12.66)$$

sau pe baza ec. (12.56):

$$(\partial \lambda_e/\partial P)_T = -\Delta^r V/(\partial^2 G/\partial \lambda^2)_{T,P}. \qquad (12.67)$$

Se observă că *modificarea avansării cu presiunea* $(\partial \lambda_e/\partial P)_T$, *este determinată de semnul variației* $\Delta^r V$.

12.2.3. PRINCIPIUL LE CHATELIER-BRAUN

Acest principiu introdus de *Le Chatelier* (1884) și Braun (1887) în chimia fizică, poate fi formulat în sensul inițial astfel: *Dacă asupra unui sistem se efectuează o perturbație, atunci în sistem se produce o modificare ce tinde să atenueze perturbația impusă.* Prin perturbație se înțelege o modificare a uneia sau mai multor variabile (parametri) care determină starea de echilibru (de exemplu T, P). Formularea matematică a principiului și sensul său fizic nu sînt încă unic stabilite.

Există o formulare inițiată de Ehrenfest și completată de Planck și o alta datorată lui Prigogine și Defay. Această ultimă formulare se constituie ca o *teoremă de moderație.* Prin *moderație* se înțelege *producerea unei modificări în sistem, contrară perturbației inițiale a unui parametru al stării de echilibru.*

Pentru un echilibru chimic, teorema de moderație referitoare la o perturbație de temperatură sau de presiune, este echivalentă ec. (12.55), respectiv (12.67). Astfel, ec. (12.67) exprimă faptul că la o reacție cu $\Delta^r V > 0$, o *perturbare a presiunii* ($dP > 0$), conduce la o *micșorare a valorii avansării* ($d\lambda_e < 0$). Corespunzător, la o reacție cu $\Delta^r V < 0$, *mărirea presiunii* ($dP > 0$), conduce la *creșterea valorii avansării* ($d\lambda_e > 0$).

Similar poate fi analizată influența adăugării sau îndepărtării unei cantități dintr-un component (la T și P constante) sau influența unui inert [93].

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 13

COMPOZIȚIA DE ECHILIBRU CHIMIC

13.1. CALCULUL COMPOZIȚIEI DE ECHILIBRU ÎN SISTEME GAZOASE

13.1.1. REACȚIE CHIMICĂ LA T ȘI P CONSTANTE

În condițiile precizate, *calculul compoziției de echilibru* se reduce la rezolvarea unei ecuații cu o singură necunoscută, avansarea de echilibru λ_e. În cazul sistemelor gazoase reale, constanta de echilibru K_f poate fi obținută, pentru o reacție oarecare, din date termochimice standard. Considerînd relația coeficientului de fugacitate, $\varphi_i = f_i/P_i$, expresia constantei K_f (ec. 12.39) devine:

$$K_f = K_\varphi K_p \ (T). \tag{13.1}$$

Exprimînd constanta $K_p\,(T)$ prin constanta K_n se obține expresia:

$$K_f = K_\varphi K_n \,(P/\Sigma n_i)^{\Delta\nu}. \tag{13.2}$$

Considerînd expresia avansării: $n_i = n_i^0 \pm \nu_i\ \lambda$, se obține ecuația:

$$K_f = K_\varphi \,(P/\Sigma n_i)^{\Delta\nu} \prod_{prod} (n_i^0 + \nu_i\lambda)^{\nu_i} / \prod_{reac} (n_i^0 - \nu_i\lambda)^{\nu_i}, \tag{13.3}$$

în care:

$$\Sigma n_i = \sum_{prod} (n_i^0 + \nu_i\,\lambda) + \sum_{reac} (n_i^0 - \nu_i\,\lambda) = \sum_{prod+reac} n_i^0 + \Delta\nu\lambda = n^0 + \Delta\nu\lambda,$$

cu notația $n^0 = \Sigma\, n_i^0$.

Ecuația (13.3) devine:

$$K_f = K_\varphi \,(P/n^0 + \Delta\nu\lambda)^{\Delta\nu} \prod_{prod} (n_i^0 + \nu_i\lambda)^{\nu_i} / \prod_{reac} (n_i^0 - \nu_i\,\lambda)^{\nu_i}. \tag{13.4}$$

Pe baza ec. (13.4) problema calculului compoziției de echilibru poate fi formulată astfel: fiind date T, P și cantitățile inițiale n_i^0 din fiecare component, să se obțină valoarea λ_e, care satisface ec. (13.4). De menționat că această ecuație este în cazul general neliniară și de ordin > 2. Rezolvarea ec. (13.4) se face pentru trei situații:

a. Comportare ideală, $K_\varphi = 1$. Acesta este modul obișnuit de rezolvare, iar dacă situația practică corespunde comportării ideale, calculul este justificat. Ec. (13.4) se reduce la $f(\lambda_e) = 0$, care se rezolvă pentru ordin superior, printr-o metodă numerică obișnuită, de exemplu metoda încadrării rădăcinii, sau *metoda* Newton-Raphson [15].

b. Comportare reală în aproximarea Lewis-Randall [82]. În acest caz $\varphi_i\,(amestec) = \varphi_i\,(component\ pur)$ și deci K_φ este o funcție doar de P și T, $K_\varphi(P, T)$. În rezolvarea ec. (13.4) apare o etapă suplimentară, în care pentru P, T date se calculează cu o ecuație de stare adecvată, sau cu diagrame

Scanned with OKEN Scanner

generalizate (fig.6.7, 6.8) valoarea funcției K_φ. Se obține astfel o ecuație de forma $f(\lambda_e) = 0$ care se rezolvă ca mai sus.

c. Comportare reală, $K_\varphi = f(T, P, x_1, x_2 \ldots)$, deci funcția K_φ este dependentă de compoziție. Deoarece nu se dispune în general de funcția analitică $K_\varphi(T, P, x_1, x_2 \ldots)$, rezolvarea ec. (13.4) se face iterativ [111, 129]:

1. se consideră $K_\varphi = 1$ și se calculează compoziția de echilibru ca în situația (a).

2. pentru compoziția calculată se determină valoarea funcției $K_\varphi(T, P, x_1^{(j)}\ x_2^{(j)} \ldots) \neq 1$.

3. cu valoarea K_φ astfel calculată se obține o nouă compoziție de echilibru, $x_1^{(j+1)}$, $x_2^{(j+1)} \ldots$

4. se calculează modulele $|x_1^{(j+1)} - x_1^{(j)}|, |x_2^{(j+1)} - x_2^{(j)}|$.

Dacă aceste module sînt $< \varepsilon$, o valoare foarte mică admisă ca aproximare bună a calculului, procedura se încheie cu compoziția de echilibru de la iterația $(j+1)$. Dacă nu este îndeplinit criteriul de convergență, se face atribuirea $x^{(j)} := x^{(j+1)}$ și se reia de la etapa *(2)*.

Desigur în acest ultim caz pot apărea probleme de neconvergență și de neunicitate a soluției. În situațiile (a) și (b) există o soluție unică, $\lambda_e \in [\lambda', \lambda'']$ Limitele domeniului, λ', λ'' se obțin considerînd consumarea totală a reactanților, respectiv a produșilor. Astfel:

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \lambda = 0,\ i \text{ referitor la reactanți.}$$

Atunci $\lambda = n_i^0 / \nu_i$ și

$$\lambda' = min\left\{\frac{n_i^0}{\nu_i}\right\},\ i \text{ referitor la reactanți.} \qquad (13.5)$$

Pentru produși:

$n_i = n_i^0 + \nu_i \lambda = 0$, i referitor la produși și din $\lambda = -n_i^0/\nu_i$ rezultă:

$$\lambda'' = max\left\{-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right\},\ i \text{ referitor la produși.} \qquad (13.6)$$

Exemplu: Reacția

$$2A + B \rightleftarrows 3C + D$$

cu $n_A^0 = 3$, $n_B^0 = 2$, $n_C^0 = 1$, $n_D^0 = 2$ moli. Rezultă:

$$\lambda' = min\left\{\frac{n_A^0}{\nu_A}, \frac{n_B^0}{\nu_B}\right\} = min\left\{\frac{3}{2}, \frac{2}{1}\right\} = \frac{3}{2} \text{ moli}$$

și

$$\lambda'' = max\left\{-\frac{n_C^0}{\nu_C}, -\frac{n_D^0}{\nu_D}\right\} = max\left\{-\frac{1}{3}, -\frac{2}{1}\right\} = -\frac{1}{3} \text{ moli.}$$

La această reacție valoarea avansării de echilibru poate fi cuprinsă între:

$$\lambda_e \in \left[\frac{3}{2}, -\frac{1}{3}\right].$$

De menționat că la echilibrele într-o singură fază, domeniul este deschis: $\lambda_e \in (\lambda'\ \lambda'')$, dar la echilibrele eterogene este posibilă consumarea integrală a unui participant la reacție, domeniul λ_e fiind închis $\lambda_e \in [\lambda', \lambda'']$, [5].

Scanned with OKEN Scanner

Exprimarea compoziției de echilibru se poate face, după obținerea avansării λ_e, în diferite moduri:

— Cantitățile (numere de moli) din fiecare component:

$$(n_i)_e = n_i^0 \pm \nu_i \lambda_e.$$

— Fracțiile molare ale componenților:

$$(x_i)_e = (n_i)_e / (\Sigma n_i)_e = (n_i^0 \pm \nu_i \lambda_e)/(n^0 + \Delta\nu \lambda_e).$$

— Presiunile parțiale ale componenților

$$(P_i)_e = (x_i)_e P.$$

Vom exemplifica metodele discutate mai sus, prin calcule la cîteva reacții în fază gazoasă.

Exemplul 1. *Reacția în fază gazoasă;*

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2HI\,(g) \tag{13.7}$$

notăm $n^0_{H_2} = a$ și $n^0_{I_2} = b$. Dacă $n^0_{HI} = 0$, aplicînd ecuația avansării, $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda$, se obține:

$$n_{H_2} = a - \lambda, \quad n_{I_2} = b - \lambda, \quad n_{HI} = 2\lambda.$$

La această reacție $\Delta\nu = 0$, deci constantele $K_p = K_x = K_n$ și presupunînd comportare ideală:

$$K_p = K_n = n^2_{HI}/n_{H_2} \cdot n_{I_2} = 4\lambda^2/(a - \lambda)\,(b - \lambda). \tag{13.8}$$

Valoarea avansării de echilibru este:

$$\lambda_e = \frac{K_p(a+b) \pm (K_p^2(a+b)^2 - 4K_p ab(K_p - 4))^{1/2}}{2(K_p - 4)}.$$

Din cele două soluții se alege cea care are sens fizic, adică se află în domeniul $\lambda_e \in (\lambda', \lambda'')$ Pentru acest exemplu: $\lambda'' = 0$ și $\lambda' = min\,\{a, b\}$.

În tabelul 13.1. se compară n_{HI} calculat, cu valorile găsite experimental la 445°C. K_p a fost calculat pe cale termodinamică:

$$K_p = \exp\,(-\Delta^r G^\circ_T / RT).$$

Pentru 445°C se obține $K_p = 45{,}7$. Concordanța între valorile experimentale și calculate este foarte bună.

Din λ_e se pot calcula numerele de moli n_{H_2} și n_{I_2}, obținîndu-se astfel compoziția de echilibru a sistemului reactant.

Tabelul 13.1

Moli de H_2 $a \cdot 10^4$	*Moli de* I_2 $b \cdot 10^4$	*Moli de* HI. $(\cdot 10^4)$	
		Experimental	*Calculat*
3,62	1,31	2,53	2,51
3,55	2,37	4,25	4,20
3,60	4,15	5,95	5,91
3,63	6,45	6,70	6,62
3,58	7,82	6,88	6,94
3,52	14,78	6,75	6,85

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2. Să analizăm *reacția de descompunere termică* a acidului iodhidric:

$$HI \rightleftarrows 1/2\ H_2 + 1/2\ I_2 \qquad (13.9)$$

Pentru această reacție, ca și pentru orice reacție de disociere, constanta de echilibru poate fi exprimată prin gradul de disociere α, care este raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul inițial de molecule, sau în moli, $\alpha = \lambda/n_0$, unde n_0 este numărul de moli inițial din substanța ce disociază. Numărul de moli din fiecare component la echilibru va fi:

$$n_{HI} = (1 - \alpha)n_0; \quad n_{H_2} = \alpha n_0/2; \quad n_{I_2} = \alpha n_0/2,$$

considerînd $n^0_{H_2} = n^0_{I_2} = 0$.

Constanta de echilibru a reacției (13.9), K'_p este:

$$K'_p = K'_n = n^{1/2}_{H_2} \cdot n^{1/2}_{I_2}/n_{HI} = \alpha/2(1 - \alpha). \qquad (13.10)$$

De unde:

$$\alpha = 2K'_p/(2K'_p + 1).$$

Din ecuațiile (13.8) și (13.10) rezultă că între K'_p și constanta de echilibru a reacției (13.7) K_p există următoarea relație:

$$K'_p = 1/\sqrt{K_p}.$$

Gradul de disociere în acest caz nu depinde de presiunea totală a sistemului. În tabelul 13.2. sînt reproduse gradele de disociere ale HI găsite experimental, la diferite presiuni la $t =$ $= 450°C$. Deși presiunea a crescut de peste 20 ori, gradul de disociere a rămas practic constant. Din constanta de echilibru $K'_p = 1/\sqrt{45,70} = 0,148$ se obține $\alpha \cdot 100 = 22,8\%$, deci în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

Tabelul 13,2

P, atm	0,2	0,5	1,0	2,3	4,5
$\alpha \cdot 100$	22	22	23	22,5	22

Gradul de disociere și constanta K'_p caracterizează cantitativ stabilitatea substanțelor chimice. De exemplu, pentru cele trei halogenuri HI, HBr și HCl la 800 °K gradele de disociere sînt respectiv 0,25; $3,2 \cdot 10^{-4}$ și $6,5 \cdot 10^{-3}$, iar constantele de echilibru sînt 0,165; $3,2 \cdot 10^{-4}$ și $3.25 \cdot 10^{-5}$. Deci, acidul cel mai stabil la 800°K este HCl și cel mai puțin stabil HI.

Exemplul 3. *Reacția de disociere a tetroxidului de azot* în hipoazotidă

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

are loc cu creștere de volum, iar $\Delta\nu = 1$.

Între constantele de echilibru K_p și K_x va exista relația (ec. 12.33):

$$K_p = K_x P.$$

Compoziția de echilibru exprimată cu ajutorul gradului de disociere α, al N_2O_4 va fi:

$$n_{N_2O_4} = n_0(1 - \alpha); \quad n_{NO_2} = 2\alpha n_0.$$

Fracțiile molare ale celor doi componenți la echilibru vor fi:

$$x_{N_2O_4} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha); \quad x_{NO_2} = 2\alpha/(1 + \alpha).$$

Scanned with OKEN Scanner

Se obține:

$$K_p = 4\alpha^2 P/(1 - \alpha^2). \tag{13.11}$$

Deoarece constanta K_p nu depinde de presiune rezultă că gradul de disociere α, scade cu creșterea presiunii. În tabelul 13.3 sînt reproduse gradele de disociere α ale N_2O_4 la $t = 49{,}7°C$ și diferite presiuni. Rezultatele experimentale sînt comparate cu cele calculate din relația (13.11), utilizînd $K_p = 0{,}784$. Se obține o concordanță foarte bună între cele două serii de rezultate.

Tabelul 13.3

P, atm	*Gradul de disociere, α*	
	Experimental	*Calculat*
0,0353	0,912	0,921
0,1234	—	0,7833
0,2403	0,680	0,670
0,3440	—	0,6025
0,6545	0,485	0,480

Exemplul 4. Reacția de sinteză a amoniacului este:

$$3/2\ H_2 + 1/2\ N_2 \rightleftharpoons NH_3$$

Dacă inițial se folosește un amestec stoechiometric de N_2 și H_2, adică $n^0_{N_2} = 1/2$, $n^0_{H_2} = 3/2$ și $n^0_{NH_3} = 0$ moli, atunci la echilibru:

$$n_{H_2} = (3/2)(1 - \lambda), \quad n_{N_2} = (1/2)(1 - \lambda), \quad n_{NH_3} = \lambda, \quad \Sigma n_i = 2 - \lambda.$$

Fracțiile molare la echilibru vor fi:

$$x_{H_2} = \frac{3}{2}\frac{1-\lambda}{2-\lambda}, \qquad x_{N_2} = \frac{1}{2}\frac{1-\lambda}{2-\lambda}, \qquad x_{NH_3} = \frac{\lambda}{2-\lambda}.$$

Efectuînd schimbarea de variabilă

$$y = \lambda/(2 - \lambda) \equiv x_{NH_3},$$

rezultă

$$x_{H_2} = 3/4\,(1 - y) \quad \text{și} \quad x_{N_2} = 1/4\,(1 - y).$$

Variabila y astfel introdusă reprezintă *randamentul reacției* raportat la NH_3. Se observă că $y \in (0,1)$, valoarea $y = 1$ corespunzînd transformării totale a reactanților în produși.

La reacția aceasta, $\Delta\nu = -1$ și $K_p = K_x P^{-1}$. Exprimînd constanta de echilibru în funcție de randamentul y se obține:

$$K_p = P_{NH_3}/P^{3/2}_{H_2} P_{N_2} = 16y/\sqrt{27}\,(1 - y)^2 P. \tag{13.12}$$

Pentru a verifica această relație se face apel la tabelul 13.4, unde sînt reproduse randamentele y găsite experimental și constanta de echilibru K_p calculată din relația (13.12).

K_p se observă că nu se menține constantă. Această comportare poate fi explicată prin abaterea gazelor de la comportarea ideală la presiuni mari. S-a arătat că pentru gaze reale constanta de echilibru se poate calcula prin intermediul fugacităților din relația (12.37). Putem scrie:

$$K_f = f_{NH_3}/f^{3/2}_{H_2} f^{1/2}_{N_2}$$

unde f_{NH_3}..., sînt fugacitățile parțiale. Se poate aplica metoda de calcul (b).

Scanned with OKEN Scanner

Fugacităţile parţiale f_i se pot calcula din fugacităţile gazelor pure f_i^0 după o relaţie aproximativă (*regula* Lewis-Randall) analoagă cu *legea lui* Dalton [117]:

$$f_i = f_i^0 x_i.$$

Dar $f_i^0 = \varphi_i^0 P_i^0$ (ec. 6.42), unde P_i^0 este presiune fiecărui component în stare pură, iar φ_i^0 este coeficientul de fugacitate. Pentru fiecare component, presiunea P_i^0 este egală cu presiunea totală a amestecului P.

Făcînd aceste înlocuiri se obţine:

$$K_f = (\varphi^0_{NH_3}/\varphi^{0\,3/2}_{H_2}\,\varphi^{0\,1/2}_{N_2})\,(x_{NH_3}/x^{3/2}_{H_2}\,x^{1/2}_{N_2}\,P) \qquad (13.13)$$

sau

$$K_f = K_\varphi \cdot K_p = (\varphi_{NH_3}/\varphi^{3/2}_{H_2}\,\varphi^{1/2}_{N_2})\,K_x P^{-1}$$

sau

$$K_f = (\varphi_{NH_3}/\varphi^{3/2}_{H_2}\,\varphi^{1/2}_{N_2})\,(16y/\sqrt{27}\,(1-y^2)\,P).$$

Cînd presiunile sînt mici, coeficienţii de fugacitate $\varphi_i \to 1$ şi $K_\varphi = 1$, $K_f = K_p$.

Coeficienţii de fugacitate se găsesc tabelaţi, sau se pot calcula pe cale grafică în funcţie de presiunea şi temperatura critică a gazelor (diagrama generalizată a coeficienţilor de fugacitate, fig. 6.7, 6.8).

În tabelul 13.4 K_p se vede că rămîne constantă pînă la presiuni sub 50 atm, pe cînd K este practic constantă pînă la presiuni de peste 300 atm. La presiuni mai mari apar abater care provin din caracterul aproximativ al relaţiei (13.13).

Tabelul 13.4

P, atm	y (*exp*)	K_p(*calc*)	K_f(*calc*)
1	0,0021	0,00649	0,00650
10	0,0204	0,00655	0,00653
30	0,0580	0,00671	0,00655
50	0,0917	0,00686	0,00657
100	0,1636	0,00720	0,00657
300	0,355	0,00876	0,00662
600	0,536	0,01280	0,00727
1 000	0,694	0,0228	0,01039

Randamentele y (din tabelul 13.4) sînt obţinute pe cale experimentală. Pentru calculul corect al lui y este necesară utilizarea constantei de echilibru K_f.

Să calculăm, de exemplu, randamentul y la sinteza amoniacului la 450°C şi 300 atmosfere. Coeficienţii de fugacitate în aceste condiţii sînt:

$$\varphi_{H_2} = 1{,}09; \quad \varphi_{N_2} = 1{,}14; \quad \varphi_{NH_3} = 0{,}91.$$

K_f poate fi obţinut prin extrapolarea valorilor lui K_p aparent din tabelul 13.4, pînă la presiuni foarte mici. Pe această din urmă cale se obţine $K_f = 6{,}49 \cdot 10^{-3}$.

Introducînd pe K_f şi coeficienţii de fugacitate φ_i, în relaţia (13.13) se obţine $y > 0{,}352$. Valoarea experimentală este $y = 0{,}355$. Dacă se utilizează ecuaţia necorectată (13.12), se obţine $y = 0{,}309$, valoarea diferită de cea experimentală.

O mărime deosebit de importantă în practică este gradul de avansare, β. Trebuie remarcat că această variabilă nu poate fi fi introdusă în mod general. Astfel, revenind la relaţia avansării:

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda$$

se poate introduce o variabilă relativă (adimensională), în două moduri:

— *Dacă se alege un component* (de obicei reactant) ca referință și *desemnat ref* atunci:

$$n_i/n^0_{ref} = n^0_i/n^0_{ref} \pm \nu_i \lambda/n^0_{ref}$$

și notînd $\beta = \lambda/n^0_{ref}$.

$$n_i = n^0_{ref}(n^0_i/n^0_{ref} \pm \nu_i \beta). \tag{13.14}$$

Pentru componentul de referință (un reactant), $n^0_i/n^0_{ref} = 1$ și ec. 13.14 devine:

$$n_{ref} = n^0_{ref}(1 - \nu_{ref}\beta). \tag{13.15}$$

Variabila β definită astfel (și posibil a fi numită *grad de avansare*) are dezavantajul că va depinde de alegerea substanței de referință, iar dacă $\nu_{ref} \neq 1$, β va atinge doar valoarea maximă $1/\nu_{ref}$.

— *Dacă se face o raportare la suma cantităților inițiale din toți componenții*: $n^0 = \sum n^0_i$, atunci:

$$n_i/n_0 = n^0_i/n^0 \pm \nu_i \lambda/n^0$$

și notînd $\beta' = \lambda/n^0$, $x^0_i = n^0_i/n^0$,

$$n_i = n^0(x^0_i \pm \nu_i \beta'). \tag{13.16}$$

Variabila β', definită în ec. (13.16) nu mai prezintă dezavantajul substanței de referință, dar considerăm că nu este cu nimic superioară avansării λ. Aceasta din urmă este în prezent variabila general folosită atît în termodinamica de echilibru și ireversibilă, cît și în domeniul mai nou al ingineriei reacțiilor chimice.

Exemplul 5. Să considerăm reacția:

$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2SO_3\,(g)$$

Gradul de avansare referitor la SO_2 este în acest caz fracțiunea din cantitatea inițială a SO_2 care se transformă în SO_3. Evident, cu cît β este mai mare se va obține o cantitate mai mare de SO_3. Dacă se ia cantitatea inițială de SO_2 n_0, și numărul de moli inițial de O_2 este $n_0 a$, numărul de moli la echilibru va fi:

$$n_{SO_2} = n_0(1 - \beta); \quad n_{O_2} = n_0(a - \beta/2); \quad n_{SO_3} = n_0\beta,$$

iar numărul total de moli este:

$$\sum n_i = n_0(1 + a - \beta/2).$$

Această reacție are loc cu micșorare de volum, $\Delta\nu = -1$ și $K_p = K_x P^{-1}$.

$$K_p = \beta^2(1 + a - \beta/2)/(1 - \beta)^2(a - \beta/2)\ P. \tag{13.17}$$

În tabelul 13.5 sînt reproduse presiunile parțiale de echilibru, constantele de echilibru calculate din relația:

$$K_p = P^2_{SO_3}/P^2_{SO_2} \cdot P_{O_2}$$

și raportul $a = P'_{O_2}/P'_{SO_2}$ (P' sînt presiunile inițiale).

Din datele experimentale (presiunea inițială și cea de echilibru a SO_2) s-a determinat gradul de avansare experimental.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.5

$a = \frac{P'_{O_2}}{P'_{SO_2}}$ în amestecul inițial	Presiunile parțiale în amestecul de echilibru			K_p calculat	β	
	P_{SO_2}, atm	P_{O_2}, atm	P_{SO_3}, atm		Experimental	Calculat cu K_p mediu
0,943	0,273	0,402	0,325	3,53	0,543	0,541
0,814	0,309	0,358	0,338	3,34	0,522	0,526
0,441	0,456	0,180	0,364	3,54	0,444	0,442
0,416	0,470	0,167	0,365	3,61	0,437	0,432
0,408	0,481	0,164	0,355	3,32	0,425	—
0,299	0,564	0,102	0,334	3,44	0,372	—
0,297	0,566	0,101	0,333	3,42	0,372	0,371
			Media	$K_p = 3,46$		

Gradul de avansare experimental este comparat cu cel calculat din ecuația (13.17) utilizîndu-se constanta de echilibru medie $K_p = 3,46$. Cele două serii de valori concordă foarte bine. Se observă că gradul de avansare a SO_2 în SO_3 crește odată cu creșterea cantității relative de oxigen.

13.1.2. REACȚIE CHIMICĂ LA T ȘI V CONSTANTE

În astfel de condiții criteriul de echilibru utilizat este funcția energie liberă. Folosind o procedură similară celei din § 12.1.1. se obține expresia energiei libere de reacție:

$$\Delta^r F_{T,V} \equiv (\partial F/\partial \lambda)_{T,V} = \sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i, \tag{13.18}$$

deoarece

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j} = (\partial F/\partial n_i)_{T,V,n_j} \quad \text{(vezi ec.5.54).}$$

La echilibru rezultă $\Delta^r F_{T,V} = 0$. Pentru exemplificare, să considerăm un amestec gazos ideal. Potențialele chimice vor fi date de relația:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln x_i. \tag{13.19}$$

Deoarece volumul $V = constant$, presiunea se modifică în sistem de la valoarea inițială P_0:

$$P_0 = \sum_i n_i^0 RT/V; \tag{13.20}$$

la valoarea de echilibru P:

$$P = \sum_i n_i RT/V. \tag{13.21}$$

Din ecuațiile (13.20, 21) rezultă:

$$P = P_0 \sum n_i / \sum n_i^0 = P_0 \sum n_i / n^0. \tag{13.22}$$

Înlocuind presiunea din ec. (13.22) în ec. (13.19) se obține:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (P_0 \sum n_i / n_i^0) + RT \ln (n_i / \sum n_i)$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (P_0/n^0) + RT \ln n_i. \tag{13.23}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ec. (13.23) poate fi înlocuită în ec. (13.18), ceea ce conduce pentru echilibru la expresia:

$$\Delta^r F_{T,V} = \sum_{prod} \nu_i \mu_i^0(T) - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^0(T) + RT\left[\sum_{prod} \nu_i \ln (P_0/n^0) - \sum_{reac} \nu_i \ln (P_0/n^0)\right] +$$

$$+ RT\left[\sum_{prod} \nu_i \ln n_i - \sum_{reac} \nu_i \ln n_i\right] = 0. \qquad (13.24)$$

Introducînd avansarea din expresia $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda$, ec. (13.24) devine:

$$\Delta^r G_T^\circ + RT \ln (P_0/n_0)^{\Delta\nu} + RT \ln \left[\prod_{prod} (n_i^0 + \nu_i \lambda)^{\nu_i} / \prod_{reac} (n_i^0 - \nu_i \lambda)^{\nu_i}\right] = 0 \qquad (13.25)$$

cu $\Delta\nu$ definit în ec. (12.34) și $\Delta^r G_T^0$ în ec. (12.12).

Ecuația (13.25) este o ecuație cu o singură necunoscută, λ, care se rezolvă ca în varianta **(a)** din § 13.1.1., cunoscînd T, V și n_i^0. Pentru sisteme reale calculul se poate face similar procedurilor **(b)** și **(c)** din § 13.1.1.

13.1.3. REACȚIE CHIMICĂ ÎN CONDIȚII ADIABATICE LA P CONSTANT

În acest caz temperatura finală (de echilibru) nu este cunoscută fiind determinată de avansarea de echilibru.

Sistemul de reacție trebuie să satisfacă condiția de echilibru (ec. 12.8) și în plus o ecuație de bilanț de energie (de căldură). Inițial, cantitățile n_i^0 din fiecare component se află la temperatura T_0 și P date. Trebuie calculată valoarea temperaturii finale (la echilibru), T_e.

Bilanțul de energie este:

$$\begin{pmatrix}\text{Entalpia de reacție}\\ \text{la } T_0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Variația de entalpie a componenților}\\ \text{de la } T_0 \text{ la } T_e)\end{pmatrix} = 0,$$

ceea ce exprimă faptul, că efectul termic al reacției produce variația entalpiei componenților sistemului. Neglijînd efectul presiunii și compoziției asupra entalpiei, ecuația de bilanț de energie este:

$$(\Delta^r H_{T_0}^\circ)\lambda + \sum_{i=1}^{N} n_i \int_{T_0}^{T_e} C_{pi}\, dT = 0, \qquad (13.26)$$

unde C_{pi} sînt capacitățile calorice. Aplicînd *ecuația* K i r c h h o f f pentru temperatura de referință 298 K, rezultă:

$$\left[\Delta^r H_{298}^\circ + \sum_{prod} \nu_i \int_{298}^{T_0} C_{pi}\, dT - \sum_{reac} \nu_i \int_{298}^{T_0} C_{pi}\, dT\right]\lambda + \sum_{i=1}^{N} n_i \int_{T_0}^{T_e} C_{pi}\, dT = 0. \qquad (13.27)$$

Această ecuație este de forma:

$$f(\lambda, T_e) = 0. \qquad (13.28)$$

Ecuația (13.28), împreună cu ec. de echilibru (13.4) formează un sistem de ecuații cu necunoscutele λ și T_e. Aceste ecuații pot fi rezolvate conform algoritmului:

a) se estimează T_e;

b) se calculează $\Delta^r G_{T_e}^0$ și constanta de echilibru $K_p(T_e)$

Scanned with OKEN Scanner

c) se rezolvă ec. (13.4), obținîndu-se valoarea λ;
d) se calculează numerele de moli $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda$;
e) se calculează valoarea funcției $f(\lambda, T_e)$ (ec. 13.27).

Dacă $f(\lambda, T_e) \leqslant \varepsilon$ (o valoare foarte mică, de exemplu $\varepsilon = 10^{-6}$), calculul se încheie. Dacă $f(\lambda, T_e) > \varepsilon$ se modifică valoarea T_e și procedura se reia de la (b).

Algoritmul este aplicabil în cazul comportării ideale a sistemului de reacție.

Exemplul [69]. *Reacția de dehidrogenare a metanolului ca formare de formaldehidă* este:

$$CH_3OH\,(g) \rightleftharpoons CH_2O\,(g) + H_2\,(g)$$

Temperatura inițială este $T_0 = 1000$ K și $n^0_{CH_3OH} = 1$ mol, $n^0_{CH_2O} = 0$, $n^0_{H_2} = 0$. Presiunea este $P = 1$ atm. Reacția atinge echilibrul în condiții adiabatice. Trebuie calculată compoziția de echilibru și temperatura corespunzătoare T_e. Datele necesare calculului sînt prezentate în tabelul 13.6. În tabelul 13.7 sînt redate iterațiile inițiate cu $T_e = 1\,000$ K. Rezultatul calculului este $T_e = 642\,585$ K, iar $\lambda_e = 0{,}320136$. Fracțiile molare la echilibru sînt:

$$x_{CH_3OH} = 0{,}518; \quad x_{CH_2O} = 0{,}241; \quad x_{H_2} = 0{,}241.$$

Tabelul 13.6

Component	$\Delta^f H^\circ_0$, kcal/mol	I, cal/(mol·K)	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta d \cdot 10^9$	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^9$
CH_3OH	−45,305	−31,575	−9,374	−4,437	25,415	−14,065	4,55	2,186	−0,291	−1,92
CH_2O	−26,583	14,354	−3,1722	−6,121	12,571	−5,02	5,447	0,9737	0,1703	−2,078
H_2							6,952	−0,0458	0,09563	−0,2079

$$\Delta^f H^0_T = \Delta^f H^0_0 + \Delta a\, T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \frac{\Delta d}{4} T^4, \text{ cal/mol};$$

$$\Delta^f G^0_T = \Delta^f H^0_0 + IT - T\,\Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta d}{12} T^4, \text{ cal/mol};$$

$$C_p = a + b\,T + c\,T^2 + d\,T^3, \text{ cal/(mol. K)}.$$

Tabelul 13.7

Nr. iterației	T_e, K	$\frac{\Delta^r G^0_T}{RT}$	λ	$f(\lambda, T_e)$
1	1000	−3,94603	0,990472	$0{,}218516 \times 10^5$
2	1070	−4,67321	0,995361	$0{,}235236 \times 10^5$
3	930	−3,11131	0,978446	$0{,}200611 \times 10^5$
4	860	−2,14324	0,946062	$0{,}178659 \times 10^5$
5	790	−1,00730	0,855860	$0{,}144536 \times 10^5$
6	720	0,343766	0,644123	$0{,}845701 \times 10^4$
7	650	1,97673	0,348808	$0{,}751605 \times 10^3$
8	580	3,98965	0,134795	$-0{,}505713 \times 10^4$
9	615	2,92791	0,225368	$-0{,}252468 \times 10^4$
10	642,787	2,16460	0,320896	$0{,}200352 \times 10^2$
11	642,585	2,16989	0,320136	$0{,}312500 \times 10^{-1}$
12	642,584	2,16990	0,320136	$0{,}234375 \times 10^{-1}$
13	642,583	2,16993	0,320136	0

Scanned with OKEN Scanner

13.2. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SOLUȚII

13.2.1. CONSTANTA DE ECHILIBRU ÎN SOLUȚII

Condiția generală de echilibru chimic (ec. 12.9) este valabilă și în acest caz:

$$\sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i = 0. \tag{13.29}$$

În soluții se folosesc pentru μ_i modele corespunzătoare (vezi cap. 7.2). Modelele potențialului chimic bazate pe activitate sînt generale, de exemplu:

$$\mu_i = \mu_i^{\square}(T, P) + RT \ln a_i(T, P, x_i) \tag{13.30}$$

Trebuie menționat că acest model se va aplica sistemelor cu comportarea reală, iar în cazul limită sistemelor ideale (dacă se introduce $\gamma_i = 1$).

Înlocuind ec. (13.30) în (13.29) se obține:

$$\sum_{prod} \nu_i \mu_i^{\square} - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^{\square} = -RT \ln \left(\prod_{prod} a_i^{\nu_i} / \prod_{reac} a_i^{\nu_i} \right) \tag{13.31}$$

sau

$$\Delta^r G_T^{\circ} = -RT \ln K_a, \tag{13.32}$$

unde K_a este constanta de echilibru exprimată prin activități.

Entalpia liberă standard $\Delta^r G_T^0$ din ec. (13.32) fiind funcție de T, P nu trebuie confundată cu cea din ec. (12.12) pentru gaze. Constanta K_a poate fi exprimată prin intermediul coeficienților de activitate:

$$K_a = \frac{\prod_{prod} (\gamma_i x_i)^{\nu_i}}{\prod_{reac} (\gamma_i x_i)^{\nu_i}} = \frac{\prod_{prod} \gamma_i^{\nu_i}}{\prod_{reac} \gamma_i^{\nu_i}} \cdot \frac{\prod_{prod} x_i^{\nu_i}}{\prod_{reac} x_i^{\nu_i}} = K_\gamma K_x, \tag{13.33}$$

unde prin K_γ s-a notat termenul conținînd coeficienții de activitate, formal asemănător unei constante de echilibru. În cazul ideal $K_\gamma = 1$ și $K_a = K_x$.

Dacă activitatea este exprimată referitor la starea standard soluție de compoziție 1 m (deci prin compoziție exprimată în molalități) rezultă similar:

$$\sum_{prod} \nu_i \mu_i^m - \sum_{reac} \nu_i \nu_i^m = -RT \ln \left(\prod_{prod} (\gamma_i^m m_i)^{\nu_i} / \prod_{reac} (\gamma_i^m m_i)^{\nu_i} \right) \tag{13.34}$$

sau

$$\Delta^r G_T^{\circ} = -RT \ln K_{\gamma_m} K_m, \tag{13.35}$$

unde K_m este constanta de echilibru exprimată prin molalități. De observat că funcția $\Delta^r G_T^0$ definită în ec. (13.35) este diferită de cele folosite anterior.

Un exemplu referitor la utilizarea activităților este reacția în faza lichidă (apoasă):

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO\,C_2H_5 + H_2O$$

Din tabele termodinamice [78], pentru 298 K:

$$\mu_{al}^{\square}(T, P) = (\Delta^f G_{298}^0)_{al.\,l} = -41{,}77 \text{ kcal/mol};$$

$$\mu_{ac}^{\square}(T, P) = (\Delta^f G_{298}^0)_{ac.\,l} = -93{,}8 \text{ kcal/mol};$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\mu_c^{\square}(T, P) = (\Delta^f G^0_{298})_{c,\,l} = -77{,}6 \text{ kcal/mol};$$

$$\mu^{\square}_{H_2O}(T, P) = (\Delta^f G^0_{298})_{H_2O,l} = -56{,}69 \text{ kcal/mol}.$$

Rezultă: $\Delta^r G^0_{298} = 1{,}28$ kcal și

$$\frac{\gamma_c x_c \gamma_{H_2O} x_{H_2O}}{\gamma_{al} x_{al} \gamma_{ac} x_{ac}} = \exp\left[-\frac{\Delta^r G^\circ_{298}}{1{,}987 \cdot 298}\right] = 0{,}1151$$

sau $K_a = K_\gamma K_x = 0{,}1151$. Funcția K_γ nu poate fi considerată egală cu 1 și calculul riguros necesită cunoașterea funcțiilor $\gamma_i\ (T, P, x_i)$ (§ 7.2.4).

În general, nu există nici o restricție privind utilizarea unui singur tip de model în ecuația echilibrului (13.29). Astfel, unii din componenți pot fi descriși cu un tip de model, iar alții cu alt tip.

Să considerăm exemplul reacției de formare a ureei în soluție apoasă [48]:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Condiția de echilibru va fi (ec. 13.29):

$$(\mu_u + \mu_{H_2O}) - (\mu_{CO_2} + 2\mu_{NH_3}) = 0, \tag{13.36}$$

unde μ_u se referă la uree. Pentru componenți se pot alege următoarele modele de potențial chimic:

$$\mu_{CO_2} = \mu^\circ_{CO_2}(T) + RT \ln f_{CO_2};$$

$$\mu_{NH_3} = \mu^\circ_{NH_3}(T) + RT \ln f_{NH_3};$$

$$\mu_{H_2O} = \mu^{\square}_{H_2O}(T, P) + RT \ln \gamma_{H_2O}\, x_{H_2O};$$

$$\mu_u = \mu^m_u(T, P) + RT \ln \gamma^m_u\, m_u.$$

Se observă că pentru CO_2 și NH_3 s-au ales modele de fugacitate cu μ^0_i definit pentru $f_i = 1$ (aproximativ $P_i = 1$ atm., vezi ec. 7.17) Pentru H_2O s-a ales un model activitate, deci $\mu^{\square}_{H_2O}$ este definit pentru $x_{H_2O} = 1$ (cînd $\gamma_{H_2O} \to 1$). În sfîrșit, pentru uree s-a folosit activitatea bazată pe molalități cu μ^m_u definită pentru $m_u = 1$ (cînd $\gamma^m_u \to 1$). Rezultă din ec. (13.36):

$$(\mu^m_u + \mu^{\square}_{H_2O}(T, P) - (\mu^0_{CO_2} + \mu^0_{NH_3}) = -RT \ln [\gamma^m_u\, m_u\, \gamma_{H_2O}\, x_{H_2O} / f_{CO_2}\, f_{NH_3}]. \tag{13.37}$$

A rezultat o constantă de echilibru și respectiv o entalpie liberă standard „mixtă". Din tabele de date termochimice se obțin (pentru $T = 298$ K și $P = 1$ atm) [78].

$$\mu^0_{CO_2} \equiv (\Delta^f G^0_{298})_{CO_2,\,g} = -94{,}260 \text{ kcal/mol};$$

$$\mu^0_{NH_3} \equiv (\Delta^f G^0_{298})_{NH_3,\,g} = -3{,}976 \text{ kcal/mol};$$

$$\mu^{\square}_{H_2O}(T, P) \equiv (\Delta^f G^0_{298})_{H_2O,\,l} = -56{,}690 \text{ kcal/mol};$$

$$\mu^m_u \equiv (\Delta^f G_{298})_{u,\ soluție\ 1m} = -48{,}720 \text{ kcal/mol}.$$

Pentru obținerea potențialului standard al ureei se vor prezenta detalii în § 13.2.2.

Scanned with OKEN Scanner

Entalpia standard „mixtă" (termenul din membrul sting al ec. (13.37) rezultă: —3 200cal/mol. Atunci:

$$\gamma_u^m \, m_u \, \gamma_{H_2O} \, x_{H_2O} / f_{CO_2} f_{NH_3} = \exp \ (3\,200/1{,}987 \cdot 298).$$

Dacă sînt îndeplinite condițiile de idealitate, atunci:

$$m_u \cdot x_{H_2O} / P_{CO_2} \cdot P_{NH_3} = \exp \ (3\,200/1{,}987 \cdot 298),$$

ceea ce constituie o bună aproximare pentru soluție diluată ($\gamma_u^m \leftrightarrow 1$, $\gamma_{H_2O} \leftrightarrow 1$) și presiuni mici ($f_{CO_2} \to P_{CO_2}$, $f_{NH_3} \to P_{NH_3}$). Desigur este justificată pentru soluții ideale și considerarea $x_{H_2O} \approx 1$.

13.2.2. ENTALPIA LIBERĂ STANDARD DE FORMARE A SUBSTANȚELOR ÎN STARE CONDENSATĂ

În capitolul 5.7 s-a prezentat funcția entalpie liberă standard de formare, $\Delta^f G_T^0$, referitoare la reacția de formare a unei substanțe în fază gazoasă din elemente în stare naturală la $P = 1$ atm și T oarecare.

Dacă într-un domeniu de temperatură, substanța respectivă va fi stabilă în fază condensată (lichidă, solidă), este necesară modificarea valorii $\Delta^f G_T^0$, pentru schimbarea stării de agregare. Vom considera exemplul apei. În tabele termodinamice se găsește valoarea $(\Delta^f G_{298}^0)_{H_2O,\,g} = -54{,}636$ kcal/mol, corespunzînd reacției de formare la $P = 1$ atm:

$$H_2\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\ (g)$$

La $T < 373$ K, apa este însă stabilă în fază lichidă și deci este necesar să cunoaștem valoarea $(\Delta^f G_{298}^0)_{H_2O,l}$, corespunzînd deci reacției de formare la $P = 1$ atm:

$$H_2\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\ (l)$$

Pentru calcul se utilizează ciclul de procese la $T < 373$ K din figura 13.1. Rezultă:

$$(\Delta^f G_T^\circ)_{H_2O,\,l} = (\Delta^f G_T^\circ)_{H_2O,\,g} + \Delta G \qquad (13.38)$$

sau

$$(\Delta^f G_T^0)_{H_2O,\,l} = (\Delta^f G_T^0)_{H_2O,\,g} + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3. \qquad (13.39)$$

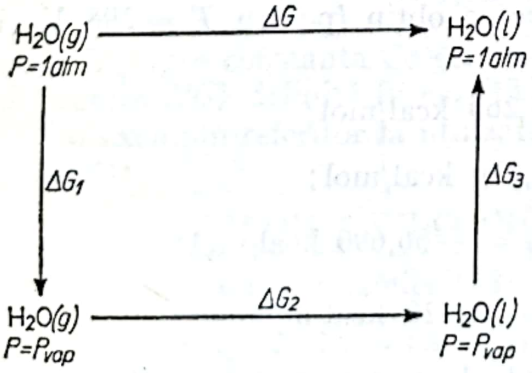


Fig. 13.1. Ciclu de procese pentru calculul $\Delta^f G_T^\circ(l)$.

Variația ΔG_1 corespunde destinderii izoterme reversibile a unui mol vapori, de la $P = 1$ atm, la P_{vap}, la temperatura T.

Considerînd comportare ideală a vaporilor se poate aplica ec. (5.43):

$$\Delta G_1 = \int_{P=1\ \text{atm}}^{P_{vap}} V_v \, dP = RT \ln P_{vap},$$

P_{vap}, atm.

Variația ΔG_2 se referă la o transformare de fază la echilibru și deci: $\Delta G_2 = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul 3 se referă la comprimarea izotermă a apei lichide de la P_{vap} la $P = 1$ atm.

În general, $\Delta G_3 \approx 0$, dar se poate efectua calculul cu relația:

$$\Delta G_3 = \int_{P_{vap}}^{P=1\text{ atm}} V_L \, dP \approx V_L (1 - P_{vap}), \; P_{vap}, \text{ atm.}$$

Pentru $T = 298$ K, $P_{vap} = 23{,}8$ mm Hg, $V_L = 18$ cm³/mol.

Rezultă: $\Delta G_1 = -2\,053$ cal/mol, $\Delta G_3 = 18 \; (760 - 23{,}8)/760 = 17$ cm³·atm/mol $= 0{,}43$ cal/mol. Se observă că într-adevăr, ΔG_3 este neglijabilă. Atunci din ec. (13.29):

$$(\Delta^f G^0_{298})_{H_2O,l} = -54\,636 - 2\,053 = -56\,689 \text{ cal/mol.}$$

În general, deci:

$$(\Delta^f G^\circ_T)_l = (\Delta^f G^\circ_T)_g + RT \ln P_{vap}, \tag{13.40}$$

relație în care se neglijează comportarea reală a vaporilor și efectul comprimării în fază condensată. Ecuația (13.40) poate fi scrisă și în termenii potențialului chimic (vezi cap. 7.1).

$$\mu_i^\square(T, P) \; (lichid) = \mu_i^\circ (T) \; (gaz) + RT \ln P_{vap}. \tag{13.41}$$

13.2.3. ENTALPIA LIBERĂ STANDARD DE FORMARE ÎN SOLUȚII

Entalpiile libere standard de formare a componenților puri în stare de gaz, lichid sau solid se găsesc tabelate pentru toate substanțele uzuale la 298 K. Metoda de calcul la o temperatură oarecare T, a fost prezentată în cap. 5.4. După cum s-a văzut în § 13.2.1 în multe cazuri este necesară entalpia liberă standard de formare în soluție a unei substanțe.

Pentru determinarea acesteia se poate utiliza condiția de echilibru:

$$\mu_i \, (gaz) = \mu_i \, (soluție) \tag{13.42}$$

și folosind expresii corespunzătoare (ec. 7.43):

$$\mu_i^\circ (T) + RT \ln f_i = \mu_i^m (T, P) + RT \ln \gamma_i^m m_i. \tag{13.43}$$

Ecuația (13.43) se poate scrie în forma:

$$\mu_i^m (T, P) - \mu_i^\circ (T) = RT \ln (f_i / \gamma_i^m m_i). \tag{13.44}$$

Potențialele standard sînt independente de compoziție și deci;

$$\mu_i^m (T, P) - \mu_i^\circ (T) = \lim_{m_i \to 0} (\ln (f_i / \gamma_i^m m_i). \tag{13.45}$$

Deoarece cînd $m_i \to 0$, $\gamma_i^m \to 1$, iar la presiuni mici $f_i \to P_i$, rezultă că diferența $\mu_i^m - \mu_i^\circ$ poate fi obținută din valoarea extrapolată la diluție infinită, a raportului P_i/m_i. Cunoscînd valoarea μ_i° se poate astfel calcula μ_i^m.

Practic apar situații cînd substanța dizolvată în soluție formează hidrați (sau hidroxizi). În acest caz s-a adoptat convenția ca entalpia liberă standard de formare ($\equiv \mu_i^m(T, P)$, să se refere la o soluție ideală cu *molalitatea totală* (substanța + hidratul) egală cu 1. Astfel, în cazul NH_3 în soluție, se formează

și baza slabă NH_4OH (disocierea poate fi neglijată în soluții care nu sînt extrem de diluate):

$$NH_3\,(g) \rightleftharpoons NH_3\ (soluție)$$

$$NH_3\ (soluție) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH\ (soluție)$$

La echilibru, în a doua reacție $m_h/m_{NH_3} = K$ (notînd cu m_h — molalitatea hidroxidului), dacă soluția este diluată astfel ca $\gamma_h^m \to 1$, $\gamma_{NH_3}^m \to 1$ și $x_{H_2O} \to 1$. Molalitatea totală m, va fi: $m = m_h + m_{NH_3}$ sau $m = m_{NH_3}\ (1 + K)$. Cele două molalități m și m_{NH_3} sînt deci proporționale, ceea ce atrage o relație similară între rapoartele P_{NH_3}/m_{NH_3} și P_{NH_3}/m. Definind potențialul:

$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^m + RT \ln (\gamma_{NH_3}^m m). \tag{13.46}$$

raportat la molalitatea totală m, ec. (13.44) devine:

$$\mu_{NH_3}^m (T, P) - \mu_{NH_3}^0 (T) = RT \ln (f_{NH_3}/\gamma_{NH_3}^m m) = RT \ln (P_{NH_3}/m)_{m=0} = 0. \tag{13.47}$$

Din date experimentale, valoarea extrapolată la $m = 0$ a raportului P_{NH_3}/m este 1/56,7 la 25°C. Aceasta reprezintă de fapt *constanta lui* Henry (vezi § 7.1).

Atunci:

$$\mu_{NH_3}^m (T, P) - \mu_{NH_3}^0 (T) = -2\,384 \text{ cal/mol.}$$

Valoarea $\mu_{NH_3}^0 = -3\,976$ cal/mol la 25°C și rezultă:
$\mu_{NH_3}^m = -3\,976 - 2\,384 = -6\,360$ cal/mol. Convențional, această valoare corespunde reacției de formare:

$$1/2\ N_2\ (g,\ 1\ atm) + 3/2\ H_2O\ (g,\ 1\ atm) \to NH_3\ (aq),$$

unde notația $NH_3\ (aq)$ semnifică NH_3 dizolvat cu formare de hidroxid, soluție ideală cu molalitate totală egală cu 1.

13.3. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME ETEROGENE

13.3.1. REACȚII SOLID-GAZ

În procesele chimice și metalurgice sînt des întîlnite *reacții eterogene solid-gaz, sau lichid-gaz*. Ec. (13.33) se utilizează și în acest caz, pentru gaze activitatea fiind egală cu fugacitatea.

Să presupunem o reacție în care toate gazele se comportă ca gaze ideale, iar substanțele în fază condensată nu formează soluții (soluții solide sau soluții lichide). Pentru gaze, activitățile din relația (13.33) se înlocuiesc cu presiunile parțiale. Pentru substanțele solide sau lichide pure, activitatea termodinamică este $a_i = 1$, conform convenției făcute cu privire la starea de referință (vezi § 7.2).

Deci, în expresia constantei de echilibru a reacțiilor eterogene de acest tip nu intră decît presiunile parțiale sau concentrațiile substanțelor gazoase. Să luăm ca exemplu reacțiile:

$$FeO\ (s) + CO\ (g) \rightleftharpoons Fe\ (s) + CO_2(g) \tag{13.48}$$

$$MnO\ (s) + CO\ (g) \rightleftharpoons Mn\ (s) + CO_2\ (g) \tag{13.49}$$

Pentru ambele reacții, expresia constantei de echilibru este:

$$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția nu este influențată de raportul cantităților celor două substanțe solide, dacă acestea nu formează o soluție solidă.

Expresia constantei de echilibru este aceeași pentru ambele reacții, dar desigur valoarea ei numerică este diferită.

Din relația (13.32), $\Delta^r G_T^\circ = -RT \ln K_p$, la temperatura de 1000°C se obține pentru reacția (13.48) $K_p \simeq 10$, iar pentru reacția (13.40), $K_p \simeq 10^{-5}$, ceea ce constituie o indicație că *în furnalul metalurgic oxidul de fier se reduce*, pe cînd *oxidul de mangan nu se reduce și este înglobat în zgură, așa cum este de dorit.*

Relațiile (12.33) $K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu}$, se aplică și la reacțiile eterogene, dar diferența $\Delta\nu$ se calculează luînd în considerare numai gazele. Pentru cele două reacții de mai sus $\Delta\nu = 0$ și $K_p = K_c = K_x$.

Un alt exemplu de reacție eterogenă care are loc în furnalul metalurgic este *reacția lui* Boudouard:

$$C\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons 2CO\ (g)$$

La această reacție $\Delta\nu = 1$ și $K_p = K_x P$, la fel ca de exemplu la reacția $N_2O_4 = 2NO_2$.

Pe baza unui raționament asemănător cu cel făcut pentru reacția de descompunere a tetraoxidului de azot se obține pentru gradul de disociere al CO_2 (α) relația:

$$K_p = [4\alpha^2/(1 - \alpha^2)]P.$$

Constanta de echilibru poate fi exprimată și prin variabila Y — procentul de CO în amestecul de echilibru. În acest caz, procentul de CO_2 va fi $(100 - Y)$ iar fracțiile molare vor fi respectiv:

$$x_{CO} = Y/100 \quad \text{și} \quad x_{CO_2} = (100 - Y)/100,$$

de unde:

$$K_x = Y^2/100(100 - Y),$$

iar

$$K_p^2 = [Y^2/100\,(100 - Y)]\,P.$$

Reținîndu-se soluția cu sens fizic a ecuației de gradul doi se obține:

$$Y = (-100\,K_p + 100\,\sqrt{K_p^2 + 4 \cdot P \cdot K_p})/2P. \qquad (13.50)$$

Cunoscîndu-se pentru această reacție: $\Delta^r H_{298}^0 = 41\,244$ cal $\Delta^r S_{298}^0 = 42{,}11$ și $\Delta^r C_p = 4{,}55 - 9{,}2 \cdot 10^{-3}\,T + 2{,}77 \cdot 10^{-6}\,T^2$, se pot calcula $\Delta^r G_T^\circ$ și K_p pentru toate temperaturile. Transformări de fază nu au loc în acest caz.

Cunoscînd pe K_p se poate calcula din relația (13.50) procentul de CO la echilibru.

Cîteva din rezultatele obținute sînt date în tabelul 13.8 care se referă la $P = 1$ atm.

Tabelul 13,8

T,K	600	800	1 000	1 200	1 500	2 000
$\Delta^r G_T^\circ$	15 921	7 920	−11 418	−18 497	−21 538	−43 000
K_p	$10^{-5,78}$	$10^{-1,98}$	$10^{0,31}$	$10^{1,73}$	$10^{3,27}$	$10^{4,72}$
Y_{calc}	0,129	9,71	73,5	98,2	99,95	100
Y_{exp}	0,135	9,78	72,0	98,4	99,94	100

Scanned with OKEN Scanner

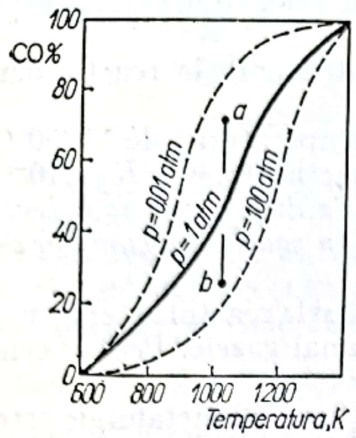


Fig. 13.2. Procentul de CO în amestecul de echilibru, la diferite presiuni. Reacția $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO\ (g)$.

Se observă o *concordanță foarte bună între datele teoretice și cele experimentale.* De asemenea, se remarcă că atunci cînd $\Delta^r G^0_T > 0$, $K_p \ll 1$, și *conținutul în* CO *este foarte mic în amestecul de echilibru.* Cînd $\Delta^r G^0_T < 0$, *predomină* CO, care ajunge pînă la 100 %.

Din tabelul 13.8 se vede, de asemenea, creșterea lui K_p cu temperatura, ceea ce este de așteptat, deoarece reacția este endotermă. Din relația (13.50) rezultă că Y scade cu presiunea, ceea ce se poate urmări în figura 13.2.

La presiunea de 1 atm și temperatură constantă, punctele cu compoziție *a* și respectiv *b* din figură nu sînt în stare de echilibru. Astfel, amestecul cu compoziția *a* va reacționa în sensul:

$$2CO \longrightarrow CO_2 + C$$

pînă ajunge pe curba de echilibru, iar amestecul din *b* va reacționa în sensul $CO_2 + C \rightarrow 2CO$.

13.3.2. DISOCIEREA TERMICĂ A UNOR COMBINAȚII SOLIDE.

Să luăm ca exemplu reacția:

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons CaO\ (s) + CO_2(g)$$

Este o reacție eterogenă solid-gaz și deoarece singura substanță gazoasă este CO_2, *constanta de echilibru va depinde numai de presiunea* CO_2, respectiv:

$$K_a = K_p = P_{CO_2} = f(T).$$

Pentru fiecare temperatură se va atinge o anumită presiune a CO_2, care se numește *presiune de disociere.* Aceasta depinde de temperatură la fel ca și presiunea de vapori a substanțelor lichide sau solide. Un rezultat analog se obține pentru toate reacțiile la care în faza gazoasă se găsește un singur component: disocierea carbonaților, sulfaților, a unor oxizi, sulfuri etc.

Dacă entalpia de reacție nu variază mult cu temperatura, se poate scrie:

$$\log P_{CO_2} = -\frac{\Delta^r H^0_T}{2{,}303\ RT} + const.$$

La o anumită temperatură, P = 1 atm. Aceasta se numește *temperatura de disociere (descompunere).*

În tabelul 13.9 este dată variația tensiunii de descompunere a $CaCO_3$ în funcție de temperatură.

În tabelul 13.10 sînt reproduse temperaturile de discociere ale cîtorva carbonați.

Tabelul 13.9

t, °C	P_{CO_2}, mm Hg
624	4,95
800	201,3
883	763,7
900	992

Tabelul 13.10

Substanța	t, °C
$MgCO_3$	230
$AgCO_3$	225
$PbCO_3$	302
$CaCO_3$	880
$SnCO_3$	1150

Scanned with OKEN Scanner

Necesitatea utilizării activităților termodinamice în calculul constantei de echilibru reiese și din analiza reacției:

$$(FeO) + CO\,(g) \rightleftharpoons Fe] + CO_2\,(g)$$

Această reacție a mai fost discutată în acest paragraf, presupunîndu-se însă că FeO este o substanță pură, dar în furnalul metalurgic, FeO se găsește în zgura lichidă, amestecat cu alți oxizi cu care formează o soluție neideală

Constanta de echilibru va fi:

$$K_a = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_{FeO}. \qquad (13.51)$$

Activitatea fierului a fost considerată $a_{Fe} = 1$ deoarece faza metalică este formată practic din fier pur ($x_{Fe} \to 1$).

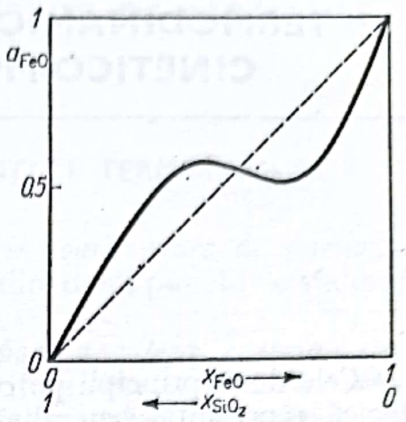


Fig. 13.3. Dependența activității a_{FeO} de compoziție x_{FeO}.

Activitatea oxidului de fier din zgură poate fi determinată chiar din constanta de echilibru. Să luăm ca exemplu o zgură lichidă formată din oxizii $FeO + SiO_2$.

Se determină mai întîi K_a pentru o reacție cu FeO pur, măsurîndu-se experimental raportul P_{CO_2} / P_{CO}. Dar constanta de echilibru rămîne aceeași și în sistemul binar, deoarece ea nu depinde de concentrația oxidului de fier. Se determină compoziția fazei gazoase pentru diferite fracții molare ale amestecului binar și din ecuația (13.51) se poate calcula activitatea termodinamică a_{FeO}. Rezultatele sînt reproduse în figura 13.3. Se vede că *sistemul are abateri mari de la comportarea ideală, atît pozitive cît și negative.*

Dacă cunoaștem constanta de echilibru și vrem să obținem prin calcul compoziția fazei gazoase, este absolut necesar să dispunem de valoarea corectă a activității termodinamice a_{FeO}. Dacă în locul activității introducem fracția molară x_{FeO} se obțin rezultate eronate pentru raportul P_{CO_2}/P_{CO}.

Reacția discutată mai sus este *o reacție eterogenă cu 3 faze: o fază gazoasă și două faze lichide* (zgura și Fe topit).

Un exemplu de *reacție eterogenă cu două faze lichide* este:

$$[Mn] + (FeO) \rightleftharpoons (MnO) + [Fe]$$

Cele două topituri — amestecul topit de oxizi FeO și MnO și amestecul de metale topite Fe + Mn — pot fi considerate ca soluții ideale și constanta de echilibru poate fi exprimată cu ajutorul fracțiilor molare:

$$K_a = K_x = x_{MnO}/x_{FeO} \cdot x_{Mn}.$$

S-a considerat că $x_{Fe} = 1$, deoarece cantitatea de Mn în fier este foarte mică. S-a găsit că la 1600°C, constanta de echilibru $K_a = 245$, deci reacția este deplasată foarte mult spre dreapta. Pe această comportare se bazează metoda de deoxidare a oțelului cu mangan. Alți deoxidanți și mai puternici sînt siliciul, vanadiul, titanul, aluminiul.

Observație. În practică se întîlnesc uzual sisteme de reacție în care au loc simultan mai multe reacții. Aceste sisteme se denumesc *multicomponente*. Se mai utilizează denumirea de sisteme complexe. În ultimele trei decenii au fost dezvoltate o serie de metode pentru rezolvarea problemei compoziției de echilibru în astfel de sisteme. [103, 117]. Aceste metode au constituit baza unor programe pentru calculatoare numerice [35, 69, 111, 117]. Foarte utilizată este o *metodă de minimizare a funcției entalpie liberă*, cunoscută sub denumirea de *metoda Rand* [35, 103, 117].

Scanned with OKEN Scanner

Partea a V-a

TERMODINAMICA STATISTICĂ. PROPRIETĂȚILE CINETICO-MOLECULARE ALE MATERIEI

Cele două principii pe care se bazează termodinamica chimică fenomenologică reprezintă generalizări cu caracter empiric, care nu implică nici o ipoteză teoretică cu privire la structura elementară a materiei. În cadrul termodinamicii fenomenologice se consideră numai starea macroscopică (macrostarea) a unui sistem, neglijîndu-se natura particulelor elementare din care acesta este format.

Corespunzător acestei tratări se introduc funcțiile de stare (macroscopice) ale sistemului, de exemplu energia internă, entropia etc.

Termodinamica statistică (denumită și *fizică statistică* sau *termodinamică moleculară*) urmărește, *pornind de la nivelul particulelor elementare (atomi, molecule) care formează sistemul, să stabilească semnificația structurală a principiilor fenomenologice și respectiv a funcțiilor de stare.* Este astfel posibilă evaluarea funcțiilor termodinamice — U, H, S, F, G — din proprietăți moleculare ale materiei (momente de inerție ale moleculelor, frecvențe de vibrație etc.). Termodinamica statistică se bazează pe premizele teoriei cinetico moleculare a materiei [19].

În cele ce urmează vom prezenta mai întîi o *metodă a termodinamicii statistice bazată pe ideea de stări cuantice ale moleculelor și „populația" acestora.* Această metodă este limitată însă la sisteme formate din particule independente (de exemplu, gaze ideale, solide ideale).

După aceea vom prezenta *metoda mai generală*, denumită *statistica ansamblelor (metoda lui* Gibbs) care permite tratarea oricărui tip de sistem, inclusiv sisteme de particule dependente (de exemplu, gaze reale, lichide etc.).

Trebuie menționat că termodinamica statistică se poate împărți (ca și cea fenomenologică) în două părți:

— *termodinamică statistică de echilibru;*

— *termodinamică statistică de neechilibru.*

Prezentarea noastră se va referi numai la sisteme în echilibru. Termodinamica statistică de neechilibru, în special legată de fenomenele de transport, cuprinde rezultate importante, unele celebre în istoria fizicii ca *ecuația* Boltzman, *teorema H* a lui Boltzmann [19, 37], altele mai recente ca *lanțul de ecuații* Bogoliubov-Born-Green — Kirkwood — Yvon *(ierarhia BBGKY)* [37].

În capitolele următoare se vor utiliza noțiuni și ecuații din mecanica și chimia cuantică. Se consideră cunoscute de la cursurile anterioare de fizică și chimie, elementele de bază ale mecanicii cuantice. (O serie de lucrări accesibile pot fi consultate în acest domeniu [17, 18, 30, 43].

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 14

TERMODINAMICA STATISTICĂ A SISTEMELOR DE PARTICULE INDEPENDENTE

14.1. MICROSTARE, MACROSTARE. PROBABILITATE TERMODINAMICĂ

Un *sistem fizico-chimic, format dintr-un număr foarte mare de particule elementare*, în general *molecule*, poate fi *studiat* din două puncte de vedere: *microscopic* și *macroscopic*.

Din punct de vedere *microscopic* interesează *poziția, viteza, energia* etc. fiecărei particule (molecule) în parte, ceea ce constituie *microstarea sistemului*.

Macroscopic nu se urmărește comportarea moleculelor individuale, ci *rezultatul global reprezentat de proprietățile macroscopice ca presiune, temperatură, entropie, energie internă* etc. Mulțimea valorilor acestora definește *macrostarea sistemului*.

În termodinamica statistică se stabilesc *corelațiile* dintre proprietățile mecanice microscopice *(microstări)* ale particulelor și proprietățile *(funcțiile) macroscopice ale sistemului (macrostare)*.

Pentru exemplificare, să considerăm un sistem simplu format din 4 particule identice. Din punct de vedere cuantic fiecărei molecule i se admit accesibile 4 nivele energetice de valori convenționale 0, ε 2ε, și 3ε.

Se impune condiția ca sistemul să aibă energia totală constantă, egală cu 3ε. Rezultă o serie de distribuții posibile ale moleculelor pe nivelele energetice disponibile, adică o serie de microstări ale sistemului compatibile cu macrostarea dată (energie totală constantă și număr total de particule fixat). Acestea sînt redate în tabelul 14.1.

Tabelul 14.1

Nivel energetic. ε_j	*Număr de particule pe fiecare nivel*		
	Distribuția I	*Distribuția II*	*Distribuția III*
0	3	2	1
ε	0	1	3
2ε	0	1	0
3ε	1	0	0
Număr de microstări, W_i	4	12	4
Număr total microstări, W_{total}	$W_{total} = \sum_{d=1}^{3} W_d = 4 + 12 + 4 = 20$		

Moleculele aflate pe un nivel energetic formează populația nivelului respectiv. Considerînd particulele discernabile (de exemplu, fiecare colorată diferit), au rezultat numerele de microstări, W_d, pentru fiecare distribuție (respectiv total), prin permutările celor 4 particule între ele. Din analiza combinatorie se știe că aceasta reprezintă o problemă de combinații de N obiecte luate cîte N_1, N_2 ... N_k, adică:

$$W_d = C_{N_1, N_2 \ldots N_k} = N!/N_1!N_2! \ldots N_k! = N!/\prod_j N_j!. \qquad (14.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul de față $N = 4$ și $k = 4$. Aplicînd această relație:

$$W_I = 4!/3!\,0!\,0!\,1! = 4; \qquad W_{II} = 4!/2!\,1!\,1!\,0! = 12;$$

$$W_{III} = 4!/1!\,3!\,0!\,0! = 4.$$

$$W_{total} = W_I + W_{II} + W_{III} = 4 + 12 + 4 = 20 \text{ microstări.}$$

Pentru W_d se folosește denumirea de *probabilitatea termodinamică* a unei distribuții. Probabilitatea termodinamică — spre deosebire de probabilitatea matematică — reprezintă un număr supraunitar care la sistemele formate dintr-un număr mare de particule poate atinge valori enorme.

Probabilitatea matematică va fi $\mathcal{P}_d = W_d/W_{total}$, în exemplul ales: $\mathcal{P}_I = 1/5$, $\mathcal{P}_{II} = 3/5$ și $\mathcal{P}_{III} = 1/5$ și $\sum_d \mathcal{P}_d = 1$. Se poate spune că probabilitatea ca sistemul să se afle în microstările de tip *II* este mai mare decît probabilitatea de a se găsi în cele de tip *I* sau *III*.

Este de menționat un fapt deosebit de important, anume că probabilitatea matematică de realizare a fiecărei microstări va fi $\mathcal{P}_1 = 1/W_{total} = 1/20$. Această premiză a fost introdusă tacit, dar ea constituie un postulat de bază al termodinamicii statistice (formulat de T o l m a n în 1938) și denumit *postulatul probabilităților apriori egale* ale tuturor microstărilor.

14.2. MODELE STATISTICE

În mecanica cuantică s-a stabilit că un nivel de energie poate să fi degenerat, adică să-i corespundă mai multe stări cuantice. Acestea rezultă din faptul că *ecuația* S c h r ö d i n g e r poate avea pentru o valoare a energiei mai multe soluții (mai multe funcții de undă). Numărul de stări cuantice corespunzător unui nivel de energie este denumit degenerarea nivelului (notație g_j). Pentru această situație pe fiecare nivel cele N_j molecule pot fi plasate în $g_j^{N_j}$ moduri. Relația numărului de microstări (dintr-o distribuție) devine:

$$W_d = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \prod_j g_j^{N_j} = N! \prod_j (g_j^{N_j}/N_j!). \tag{14.2}$$

Mărimea W_d depinde în cazul general de numărul total de particule N, numărul de nivele k, numărul de particule, N_j ce ocupă nivelul j (populația nivelului) și degenerarea g_j a nivelelor.

Modelul de distribuție discutat mai sus constitue *statistica* B o l t z m a n n-P l a n c k, W_d^{BP}, care a considerat particule discernabile și N_j nelimitat. Deci:

$$W_d^{BP} = N! \prod_j (g_j^{N_j}/N_j!). \tag{14.3}$$

Pentru exemplul considerat, alegînd $g_j = \{3,3,4,4\}$, valorile W_d^{BP} calculate sînt date în tabelul 14.2. De remarcat că și în cazul cînd $g_j \neq 1$, W_{II} are valoare maximă.

În afară de modelul de mai sus, din motive legate de restricții cuantice s-au introdus și *statisticile* B o s e-E i n s t e i n, W_d^{BE} și F e r m i-D i r a c, W_d^{FD}.

În aceste modele, particulele se consideră indiscernabile: permutarea a două particule situate în stări cuantice diferite nu conduce la o nouă microstare.

În *modelul* Bose-Einstein nu se limitează numărul N_j de particule de pe un anumit nivel energetic.

În acest caz, pentru $g_j = 1$ din exemplul considerat se obține

$$W_I = W_{II} = W_{III} = 1 \quad \text{și} \quad W_{total} = 3,$$

cele trei distribuții constituind 3 microstări posibile ale sistemului. Pentru $g_j \neq 1$ pe baza analizei combinatorii rezultă:

$$W_d^{BE} = \prod_j (g_j + N_j - 1)!/(g_j - 1)!\, N_j! \tag{14.4}$$

cu restricția $N = \sum_j N_j$. În tabelul 14.2 sînt date valorile calculate cu ecuația (14.4).

În cel de al treilea model, *statistica* Fermi-Dirac, particulele sînt de asemenea indiscernabile, dar se impune restricția suplimentară $N_j \leqslant g_j$, adică în fiecare stare cuantică se află o singură particulă. În acest fel s-a introdus de fapt *principiul de excluziune* al lui Pauli în statistică. Pe baza analizei combinatorii rezultă:

$$W_d^{FD} = \prod_j g_j!/(g_j - N_j)!\, N_j!, \tag{14.5}$$

cu $N = \sum_j N_j$.

În tabelul 14.2 sînt date valorile calculate cu acest model pentru exemplul considerat. Se observă că și modelele *BE* și *FD* conduc la valori maxime pentru distribuția *II*.

Tabelul 14.2

Nivel energetic ε_j	*Degenerare* g_j	*Număr de particule pe fiecare nivel,* N_j		
		Distribuția I	*Distribuția II*	*Distribuția III*
0	3	3	2	1
ε	3	0	1	3
2ε	4	0	1	0
3ε	4	1	0	0
W_d	*BP*	432	1296	324
	BE	40	72	30
	FD	4	36	3

Statistica BE se aplică bosonilor care sînt particule elementare cu spin nul întreg, iar *statistica FD se aplică fermionilor* care sînt particule elementare cu spin semiîntreg (1/2).

Pentru valori N și N_j foarte mari, cum este cazul sistemelor fizico-chimice, calculul direct al factorialelor din ec. (14.3, 14.4, 14.5) nu este posibil. Se utilizează de aceea *aproximarea* Stirling:

$N! \cong (N/e)^N$, pentru N foarte mare, sau în formă logaritmică:

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1). \tag{14.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

14.3. LEGILE DE DISTRIBUȚIE BOLTZMANN-PLANCK, BOSE-EINSTEIN, FERMI-DIRAC

La acest stadiu se poate pune următoarea problemă: dacă *un sistem macroscopic are fixate volumul, numărul total de particule* N *și energia internă (totală)* U, *adică macrostarea, care este distribuția particulelor pe diferitele nivele energetice,* ε_j, *accesibile acestora?*

De la început trebuie precizat că această distribuție nu trebuie înțeleasă ca „fixă", „statică", ci avînd în vedere dinamica sistemului la scara particulelor din care este constituit, ca o distribuție „medie în timp". Mai mult, această distribuție trebuie asociată cu starea macroscopică de echilibru a sistemului, cu alte cuvinte în această stare particulele efectuează continuu tranziții de pe un nivel energetic pe altul, dar în „medie", distribuția rămîne aceeași.

Matematic problema ridicată este o problemă de medie statistică. Aplicînd relația mediei statistice rezultă:

$$\bar{N}_j = \sum_d W_d N_{jd} / \sum_d W_d = \sum_d W_d N_{jd} / W_{total} = \sum_d \mathcal{P}_d N_{jd}, \tag{14.7}$$

unde N_j este numărul mediu de molecule de pe nivelul j, iar N_{jd} — numărul de molecule de pe nivelul j în cadrul distribuției d. Desigur media se poate face și peste microstări:

$$\bar{N}_j = \sum_i \mathcal{P}_i N_{ji}, \tag{14.8}$$

unde N_{ji} reprezintă numărul de molecule de pe nivelul j în microstarea i.

Aplicînd relația mediei la exemplul din tabelul 14.1 se obține:

$$\bar{N}_1 = (1/5)3 + (3/5)2 + (1/5)1 = 2;$$

$$\bar{N}_2 = (1/5)0 + (3/5)1 + (1/5)3 = 6/5 \approx 1;$$

$$\bar{N}_3 = (1/5)0 + (3/5)1 + (1/5)0 = 3/5 \approx 1;$$

$$\bar{N}_4 = (1/5)1 + (3/5)0 + (1/5)0 = 1/5 \approx 0.$$

Se observă că $\bar{N}_j$ sînt aproximativ egale cu valorile N_j din distribuția cea mai probabilă W_{II}. Această aproximare este cu atît mai bună cu cît N_j sînt numere mai mari. Deci pentru N_j mari:

$$\bar{N}_j \cong N_{jd} \ (d \text{ cea mai probabilă}),$$

adică valoarea medie propriu-zisă $\bar{N}_j$ se înlocuiește cu valoarea N_{jd} cea mai probabilă. Matematic aceasta revine la a găsi valorile N_{jd} care maximizează funcția W_d:

$$max_{\bar{N}_j} W_d \equiv max_{\bar{N}_j} (\ln W_d), \tag{14.9}$$

cu restricțiile impuse

$$\sum_j N_j = N, \tag{14.10}$$

$$\sum_j N_j \varepsilon_j = U. \tag{14.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta este o problemă de extremum cu restricții care se poate rezolva prin *metoda multiplicatorilor Lagrange*:

$$max_{\bar{N}_j}\left[\ln W_d + \alpha\left(N - \sum_j N_j\right) + \beta\left(U - \sum_j N_j, \varepsilon_j\right)\right],$$

în care α, β sînt *multiplicatori* Lagrange, iar N și U constante.

Aplicînd condiția de extremum se obține:

$$\partial \ln W_d/\partial N_j - \alpha - \beta\varepsilon_j = 0, \quad \forall_j \tag{14.12}$$

Din ecuația (14.12) se determină expresia pentru $\bar{N}_j$, respectivă legea de distribuție a moleculelor pe diferite nivele de energie. Astfel, din *modelul statistic* Boltzmann-Planck rezultă aplicînd *aproximarea* Stirling (ec. 14.6):

$$\ln W_d^{BP} = \ln N! + \sum_j \ln (g_j^{N_j}/N_j!) = N\ln N + \sum_j N_i \ln (g_j/N_j)$$

și

$$\partial \ln W_d^{BP}/\partial N_j = \ln (g_j/N_j) - 1. \tag{14.13}$$

Înlocuind în ecuația (14.12) se obține după rearanjare:

$$\bar{N}_j(BP) = g_j/[\exp (\alpha + \beta\varepsilon_j + 1)], \tag{14.14}$$

care constituie expresia *statisticii* Boltzmann-Planck.

Introducînd valoarea 1 în constanta α și păstrînd aceeași notație rezultă forma:

$$\bar{N}_j(BP) = g_j/\exp (\alpha + \beta\varepsilon_j). \tag{14.15}$$

Analog, pentru *modelul* Bose-Einstein.:

$$\ln W_d^{BE} = \sum_j [(g_j + N_j - 1) \ln (g_j + N_j - 1) - (g_j - 1) \ln (g_j - 1) - N_j \ln N_j]$$

și

$$\partial \ln W_d^{BE}/\partial N_j = \ln (g_j + N_j - 1) - \ln N_j. \tag{14.16}$$

Înlocuind în ec. (14.12), rezultă expresia *statisticii* Bose-Einstein (neglijînd valoarea $1 \ll g_j$ în paranteza din ec. (14.16)):

$$\bar{N}_j(BE) = g_j/[\exp (\alpha + \beta\varepsilon_j) - 1]. \tag{14.17}$$

În cazul *modelului* Fermi-Dirac:

$$\ln W_d^{FD} = \sum_j [\ln g_j - (g_j - N_j) \ln (g_j - N_j) - N_j \ln N_j]$$

și

$$\partial \ln W_d^{FD}/\partial N_j = \ln (g_j - N_j) - \ln N_j. \tag{14.18}$$

După substituția ec. (14.18) în (14.12) se obține expresia *statisticii* Fermi-Dirac:

$$\bar{N}_j(FD) = g_j/[\exp (\alpha + \beta\varepsilon_j) + 1]. \tag{14.19}$$

Dacă se compară ecuațiile celor trei distribuții (14.15, 17, 19) se observă că diferența constă în valoarea $\pm$ 1 de la numitor. Pentru multe sisteme fizico-chimice (de exemplu, gaze la presiuni și temperaturi moderate) este realizată condiția $N_j/g_j \ll 1$, $\forall_j$.

Scanned with OKEN Scanner

În ecuațiile (14.17, 19), această condiție implică $\exp(\alpha + \beta\varepsilon_j) \gg 1$. În acest caz cele trei distribuții sînt echivalente:

$$\bar{N}_j(BP) \approx \bar{N}_j(BE) \approx \bar{N}_j(FD).$$

Să vedem ce devin probabilitățile termodinamice W_d în aceste condiții. Pentru $g_j \gg N_j$ rezultă:

$$(g_j + N_j - 1)!/(g_j - 1)! = g_j(g_j + 1)(g_j + 2) \ldots (g_j + N_j - 1) \approx g_j^{N_j},$$

iar

$$W_d^{BE} \approx \prod_j g_j^{N_j}/N_j!. \tag{14.20}$$

De asemenea:

$$g_j!/(g_j - N_j)! = g_j(g_j - 1)(g_j - 2) \ldots (g_j - N_j + 1) \approx g_j^{N_j}$$

și

$$W_d^{FD} \approx \prod_j g_j^{N_j}/N_j!. \tag{14.21}$$

Comparînd cu expresia *probabilității* Boltzmann-Planck (ec. 14.3) se obține:

$$W_d^{BE} = W_d^{FD} = W_d^{BP}/N!, \tag{14.22}$$

deci W_d^{BE} și W_d^{FD} sînt de $N!$ ori mai mici decît valoarea W_d^{BP}, deși cele trei legi de distribuție corespunzătoare coincid în condițiile impuse mai sus.

Expresia $W_d^{BC} = W_d^{BP}/N!$ reprezintă *probabilitatea* Boltzmann *corectată*, împărțirea prin $N!$ constituind corecția de indiscernabilitate.

În continuare se va utiliza pentru evaluarea funcțiilor termodinamice *statistica* Boltzmann-Planck și Boltzmann *corectată*.

14.4. FUNCȚIA DE PARTIȚIE MOLECULARĂ

Este necesar să se găsească semnificațiile fizice ale constantelor α și β (*multiplicatorii* Lagrange). Însumînd pentru toate valorile j și considerînd relația (14.10) se obține din *statistica BP*:

$$\sum_j N_j = N = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}.$$

Deci:

$$e^{-\alpha} = N/\sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}. \tag{14.23}$$

Ecuația (14.15) devine:

$$\bar{N}_j/N = g_j e^{-\beta\varepsilon_j}/\sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}. \tag{14.24}$$

Suma:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}. \tag{14.25}$$

Scanned with OKEN Scanner

se numește *funcție de partiție moleculară* (sau *sumă peste stări*) și are un rol central în calculele de termodinamică statistică a sistemelor de particule independente.

Se poate deci scrie:

$$\bar{N}_j = N g_j e^{-\beta\varepsilon_j}/Z. \tag{14.26}$$

Constanta β poate fi determinată calculînd statistic o proprietate medie a sistemului și comparînd rezultatul cu cel obținut din considerații cinetico-moleculare. Se poate utiliza, de exemplu, energia cinetică medie a unei molecule de gaz ideal, care pentru un grad de libertate (vezi ec. 17.48 din cap. 17) este:

$$\bar{\varepsilon} = k_B T/2, \tag{14.27}$$

unde T este temperatura absolută; k_B = *constanta* Boltzmann.

Pe de altă parte, energia medie a unei molecule corespunzătoare statisticii *BP* se poate obține aplicînd relația mediei statistice:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_j N_j\varepsilon_j / \sum_j N_j \tag{14.28}$$

și rezultă:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_j g_j\varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j} / \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}. \tag{14.29}$$

Exprimînd energia cinetică prin componenta impulsului, p_x;

$$\varepsilon_j = p_x^2/2m$$

și admițînd că distribuția vitezelor (și deci a impulsurilor) este practic continuă, sumele din ec. (14.29) se pot înlocui cu integrale, iar ponderile statistice (degenerările) g_j devin egale cu unitatea. Se poate deci scrie:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 \exp(-\beta p_x^2/2m)\, dp_x \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta p_x^2/2m)\, dp_x. \tag{14.30}$$

Cele două integrale au valorile (vezi cap. 17.1):

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = (\pi/a)^{1/2},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-ay^2} dy = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2},$$

în care $y = p_x$ și $a = \beta/2m$. Se obține:

$$\bar{\varepsilon} = 1/2\,\beta. \tag{14.31}$$

Comparînd cu ec. (14.27), se găsește semnificația multiplicatorului β, respectiv:

$$\beta = 1/k_B T. \tag{14.32}$$

Deci, expresia *statisticii* Boltzmann-Planck, adică a distribuției moleculelor pe diferitele nivele de energie devine:

$$\bar{N}_j = N g_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}/Z, \tag{14.33}$$

Scanned with OKEN Scanner

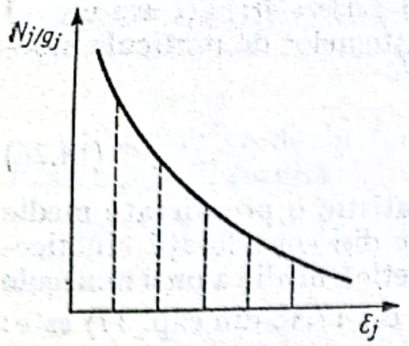


Fig. 14.1. *Distribuția* Boltzmann-Planck, $\bar{N}_j/g_j = f(\varepsilon_j)$.

iar expresia funcției de partiție este:

$$Z = \sum_j g_j \, e^{-\varepsilon_j/k_B T}. \qquad (14.34)$$

Distribuția dată de ec. (14.33) este după cum se observă exponențială. Pentru valori constante N, T și Z, funcția $\bar{N}_j/g_j$ este schițată în figura 14.1. Forma curbei depinde în mare măsură de valorile constantelor. Se observă că nivelele de energie ridicată sînt relativ puțin populate, în timp ce populația nivelelor de energie mică este considerabilă.

14.5. SEMNIFICAȚIA STATISTICĂ A ENTROPIEI

Este posibil să se introducă o *legătură între entropia definită* ca o funcție macroscopică de stare (în termodinamica fenomenologică) *și probabilitatea termodinamică* W_{total}, adică *între entropie și numărul total de microstări ale sistemului*.

Să considerăm în acest scop un exemplu: un mol de gaz care are $N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule se află într-un vas compartimentat în trei părți egale. Inițial, gazul se află în unul din compartimente (într-o stare macroscopică de echilibru), probabilitatea termodinamică a acestei stări fiind $W_{total,\,in} = constant = C$.

Înlăturînd pereții ce separă compartimentele, gazul se va împrăștia în tot vasul ajungînd după un interval de timp într-o nouă stare de echilibru. În această stare, probabilitatea termodinamică va fi:

$$W_{total,\,fin} = C \cdot N_A!/(1/3\,N_A)!\,(1/3\,N_A)!\,(1/3\,N_A)!.$$

Numărul de microstări se va mări deci (prin multiplicare) datorită noilor posibilități de permutare a moleculelor. Aplicînd *aproximarea* Stirling (ec. 14.6) se obține:

$$\ln W_{total,\,fin} = \ln C + N_A \ln N_A - 3(N_A/3) \ln (N_A/3) = \ln C + N_A \ln 3$$

sau

$$W_{total,\,fin} = C \cdot 3N_A,$$

deci probabilitatea termodinamică s-a mărit de 3^{N_A} ori.

Generalizînd se poate spune că *orice sistem izolat format dintr-un număr mare de molecule evoluează în mod spontan către o stare cu probabilitate termodinamică mai mare.* Pe de altă parte în termodinamica fenomenologică, în cadrul principiului al doilea, se postulează că *în orice sistem izolat în care se desfășoară un proces spontan, are loc o creștere a entropiei.*

Există deci un *paralelism* evident *între entropie și probabilitatea termodinamică (numărul de microstări)*. Corelarea acestor două mărimi este redată de *ecuația lui* Boltzmann:

$$S = k_B \ln W_{total}, \qquad (14.35)$$

unde k_B este *constanta lui* Boltzmann.

Scanned with OKEN Scanner

Această relație satisface atît condiția de aditivitate a entropiilor, $S = S_1 + S_2$, cît și condiția de multiplicare a probabilităților, $W_{total} = W^{(1)}_{total} \cdot W^{(1)}_{total}$.

Astfel, dacă $S_1 = k_B \ln W^{(1)}_{total}$ și $S_2 = k_B \ln W^{(2)}_{total}$ sînt entropiile și probabilitățile termodinamice a două subsisteme pentru sistemul total rezultă:

$$S = k_B \ln W^{(1)}_{total} W^{(2)}_{total} = k_B \ln W_{total}.$$

Pentru a găsi valoarea *constantei lui* Boltzmann trebuie comparate variațiile de entropie, ΔS, la un proces oarecare, calculate fenomenologic și statistic. Considerînd exemplul de mai sus în care gazul se destinde de la volumul V_{in} la volumul $V_{fin} = 3V_{in}$, pe baza ecuației fenomenologice (vezi ec. 4.62) rezultă:

$$\Delta S = R \ln (V_{fin}/V_{in}) = R \ln 3. \tag{14.36}$$

Din relația statistică rezultă:

$$\Delta S = k_B \ln W_{total,\,fin} - k_B \ln W_{total,\,in} = k_B \ln (W_{total,\,fin}/W_{total,\,in}).$$

Înlocuind valorile probabilităților termodinamice de mai sus, se obține:

$$\Delta S = k_B N_A \ln 3. \tag{14.37}$$

Comparînd relațiile (14.36) și (14.37):

$$k_B = R/N_A$$

Deci, k_B este constanta universală a gazelor raportată la o singură moleculă și are valoarea:

$$k_B = 8{,}314/6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}3805 \cdot 10^{-23}\,\text{J/grd}.$$

În legătură cu ecuația entropie-probabilitate termodinamică, se poate menționa că orice modificare a stării macroscopice a unui sistem cu trecerea într-o altă macrostare, căreia îi corespunde un număr mai mare de microstări este însoțită de o creștere a entropiei. În acest context *funcția entropie poate fi considerată ca o măsură a dezordinii (la scara microstărilor) în sisteme*, sau din punctul de vedere al teoriei informației, ca o *lipsă de informație despre microstarea particulelor din care este constituit sistemul.*

În cazul unui sistem perfect ordonat, $W_{total} = 1$, ceea ce corespunde entropiei nule, adică cunoașterii totale (informație maximă) a microstării sistemului (justificarea postulatului lui Planck).

Deoarece calculul probabilității W_{total} din exemplul prezentat (în cap. 14.1) a arătat că există o distribuție care are o probabilitate W_d în general mult mai mare decît toate celelalte distribuții este posibil să se înlocuiască:

$$W_{total} = \sum_d W_d \cong W_{d,p} \ (d \text{ cea mai probabilă}).$$

Atunci expresia entropiei devine:

$$S = k_B \ln W_{d,p} \ (d \text{ cea mai probabilă}), \tag{14.38}$$

expresie care permite calculul entropiei utilizînd distribuțiile deduse anterior (vezi ec. 14.3, 14,4, 14.5), de exemplu W_d^{BP}, împreună cu ecuația corespunzătoare pentru $\overline{N}_j$ (înlocuind $\overline{N}_j$ în W_d se obține valoarea cea mai probabilă a acesteia, adică $W_{d,p}$).

Scanned with OKEN Scanner

14.6. LEGĂTURA ÎNTRE FUNCȚIILE TERMODINAMICE ȘI FUNCȚIA DE PARTIȚIE MOLECULARĂ

Funcția de partiție moleculară permite, în cazul sistemelor de particule independente, stabilirea unor relații de legătură cu funcțiile termodinamice fenomenologice. În cele ce urmează se vor utiliza două modele statistice: *statistica* Boltzmann *și statistica* Boltzmann *corectată.*

Primul model este *bazat pe discernabilitatea particulelor* și *are aplicații la mișcările de rotație și vibrație ale moleculelor de gaz, la solide* etc.

Pentru mișcarea de translație a moleculelor se aplică *statistica* Bose-Einstein care va fi utilizată mai jos în forma *distribuției* Boltzmann *corectată* (vezi cap. 14.3).

Pentru început se va obține *semnificația statistică a energiei interne, U.* Prin definiție, energia medie a unei molecule este (ec. 14.29, 14.34):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z}\sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}. \tag{14.39}$$

Folosind identitatea:

$$(1/Zk_B T^2)\sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} = (1/Z)\,(\partial Z/\partial T)_{V,N} = (\partial \ln Z/\partial T)_{V,N},$$

expresia energiei medii a unei molecule devine:

$$\bar{\varepsilon} = k_B T^2 (\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}. \tag{14.40}$$

Energia internă totală (a sistemului de volum V și număr de particule N) este: $U = N\bar{\varepsilon}$. Atunci:

$$U = Nk_B T^2\,(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}. \tag{14.41}$$

De menționat că în deducerea ec. (14.40) s-a utilizat expresia distribuție $\bar{N}_j$ (vezi ec. mediei (14.28) care este aceeași pentru *modelele BP* și *BC.*

Deci, ecuația energiei interne este aceeași pentru particule discernabile și indiscernabile. *Expresia* (14.41) *constituie legătura între energia internă și funcția de partiție moleculară.*

Pentru *stabilirea expresiei entropiei* se va utiliza mai întîi *statistica BP.* În ecuația $S = k_B \ln W_{d,p}$ se introduce W_d^{BP}, respectiv:

$$\ln W_{d,p}^{BP} = N \ln N + \sum_j (\bar{N}_j \ln g_j - \bar{N}_j \ln \bar{N}_j).$$

Se obține după rearanjare:

$$S = k_B \sum_j \bar{N}_j \ln (N g_j/\bar{N}_j) \tag{14.42}$$

și înlocuind $\bar{N}_j$ din *statistica BP*:

$$S = k_B \sum_j (Ng_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}/Z) \ln Z (e^{-\varepsilon_j/k_B T})$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$S = Nk_B \ln Z + (1/T)(N/Z)\sum_j g_j \varepsilon_j \cdot e^{-\varepsilon_j/k_B T}. \tag{14.43}$$

Termenul al doilea din membrul drept conține de fapt energia internă U a sistemului. Deci:

$$S = Nk_B \ln Z + U/T. \tag{14.44}$$

Înlocuind energia internă din ec. (14.41):

$$S = Nk_B \ln Z + Nk_B T(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}. \tag{4.45}$$

Din relația fenomenologică $F = U - TS$ se obține pentru energia liberă:

$$F = -Nk_B T \ln Z. \tag{14.46}$$

Pentru capacitatea calorică la volum constant se obține:

$$C_V = (\partial U/\partial T)_{V,N} = Nk_B\left[\frac{\partial}{\partial T}(T^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N})\right]$$

sau

$$C_V = Nk_B T^2(\partial^2 \ln Z/\partial T^2)_{V,N} + 2Nk_B T(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}. \tag{14.47}$$

Ecuațiile (14.41), (14.47) sînt valabile și în cadrul *statisticii* Boltzmann *corectate*.

Pentru gaze ideale, la presiuni moderate și temperaturi ridicate, se aplică *statistica BC* pe baza căreia se obține o expresie diferită a entropiei.

Expresia $W_{d,p}^{BC}$ logaritmată este (conform ec. 14.3, 14.22):

$$\ln W_{d,p}^{BC} = \sum_j \bar{N}_j[\ln(g_j/\bar{N}_j) + 1]. \tag{14.48}$$

Înlocuind în ecuația entropiei:

$$S = k_B \sum_j \bar{N}_j [\ln(g_j/\bar{N}_j) + 1]. \tag{14.49}$$

În ecuația (14.49) se poate înlocui $\bar{N}_j$ din *distribuția* Boltzmann și după rearanjare se obține:

$$S = Nk_B[\ln(Z/N) + 1] + Nk_B T(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}. \tag{14.50}$$

Ecuația (14.50) poate fi scrisă și în forma:

$$S = k_B \ln \mathcal{Z} + Nk_B T(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}, \tag{14.51}$$

unde $\mathcal{Z}$ este definit

$$\mathcal{Z} = Z^N/N! \tag{14.52}$$

$\mathcal{Z}$ este denumită *funcția de partiție a sistemului*.

Dacă cele N particule sînt discernabile, relația între cele două funcții de partiție este:

$$\mathcal{Z} = Z^N, \tag{14.53}$$

conform ecuației entropiei după *statistica BP* (ec. 14.44).

Scanned with OKEN Scanner

Expresia energiei libere va fi:

$$F = U - TS = - Nk_BT\,[\ln (Z/N) + 1]. \tag{14.54}$$

Se poate obține și o *legătură între presiune și funcție de partiție moleculară:*

$$P = - (\partial F/\partial V)_{T,N} = Nk_BT(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N} \tag{14.55}$$

Entalpia este:

$$H = U + PV = Nk_BT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N} + Nk_BTV(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N}$$

sau

$$H = Nk_BT[(\partial \ln Z/\partial \ln T)_{V,N} + (\partial \ln Z/\partial \ln V)_{T,N}]. \tag{14.56}$$

Entalpia liberă va fi:

$$G = F + PV = Nk_BT[(\partial \ln Z/\partial \ln V)_{T,N} - \ln (Z/N) - 1]. \tag{14.57}$$

În toate expresiile de mai sus figurează funcția de partiție moleculară (Z) și derivatele acesteia. *Problema calculului statistic al funcțiilor termodinamice se reduce așadar la evaluarea funcției de partiție moleculară* (obiectul cap. 16).

În cazul în care funcțiile termodinamice se referă la un mol cantitate de substanță, produsul $N_Ak_B = R$, *constanta universală a gazelor.* În tabelul 14.3. sînt reproduse relațiile statistice de calcul ale funcțiilor termodinamice molare [28].

Tabelul 14.3

Funcția termodinamică	*Modelul statistic*	*Relația*
U	BP, BC	$RT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}$
H	BP, BC	$RT[(\partial \ln Z/\partial \ln T)_{V,N} + (\partial \ln Z/\partial \ln V)_{T,N}]$
C_V	BP, BC	$RT^2(\partial^2 \ln Z/\partial T^2)_{V,N} + 2RT\,(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}$
S	BP	$R \ln Z + RT(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}$
	BC	$R(\ln Z/N_A + 1) + RT(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N}$
F	BP	$- RT \ln Z$
	BC	$- RT(\ln Z/N_A + 1)$
G	BP	$RT[(\partial \ln Z/\partial \ln V)_{T,N} - \ln Z]$
	BC	$RT[(\partial \ln Z/\partial \ln V)_{T,N} - \ln Z/N_A - 1]$
P	BP, BC	$RT(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N}$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 15

TERMODINAMICA STATISTICĂ A SISTEMELOR DE PARTICULE DEPENDENTE

În sistemele discutate în capitolul precedent s-a admis că energia unei molecule nu depinde de coordonatele de poziție ale acesteia. Dacă între particulele din care este format sistemul apar și forțe de interacție (de atracție și repulsie) energia fiecărei particule va fi dependentă de poziția acesteia în raport cu celelalte cu care interacționează. În acest caz energia unei perechi de particule va fi dependentă de vitezele celor două (sau de impulsurile lor) și de coordonatele lor de poziție.

Acest tip de *sisteme*, numite *de particule dependente*, este *abordat în termodinamica statistică prin metoda ansamblelor* datorată lui Gibbs (1902). Ideea acestei metode este aceea că *proprietățile macroscopice ale sistemelor sînt determinate de comportarea la scară microscopică a unui număr foarte mare de particule elementare*. Sau, sistemului macroscopic îi corespunde microscopic un sistem mecanic cu un număr enorm de grade de libertate. De exemplu, un mol de gaz ideal conține un număr $N \approx 10^{23}$ de molecule.

Conceptul fundamental care stă la baza acestei metode este *ansamblul statistic* (numit uneori și *colectiv statistic*), concept introdus de Gibbs. Conform acestuia, sistemului fizic studiat i se asociază un ansamblu statistic format dintr-un număr foarte mare (la limită infinit) de „imagini microscopice" care din punct de vedere macroscopic se află în aceleași condiții (fixate, date). Deci ansamblul statistic reprezintă fizic mulțimea *stărilor microscopice* (microstărilor), ale unei singure *stări macroscopice* (macrostări) a unui sistem dat.

Ideea finală este aceea că *o proprietate macroscopică a sistemului dat corespunde unei medii statistice* a acelei proprietăți în *ansamblul statistic asociat*.

Dacă la baza sistemului mecanic (dinamic) de particule se pune mecanica clasică se constituie o teorie clasică a ansamblelor. În cazul utilizării mecanicii cuantice se constituie o teorie cuantică a ansamblelor.

Pentru multe sisteme de interes pentru chimiști tratarea clasică este suficientă. În cele ce urmează ne vom limita la o *prezentare a statisticii clasice a ansamblelor*, cei interesați putînd consulta pentru statistica cuantică, lucrările [19, 37, 86, 99].

Trebuie menționat că rezultatele care se obțin prin metoda ansamblelor, la sisteme de particule fără interacții (independente) sînt identice cu cele obținute prin *metoda* Boltzmann (în cap. 14). Deosebirea esențială de abordare între cele cele două metode este aceea că în *statistica* Gibbs (ansamblelor) *se consideră microstările sistemului*, în timp ce în cadrul *statisticii* Boltzmann *se consideră microstările particulei (moleculei)*.

15.1. SPAȚIUL DE STARE (DE FAZĂ)

În cadrul teoriei statistice clasice a ansamblelor, la baza tratării dinamicii particulelor din care este format sistemul se pune mecanica clasică, respectiv ecuațiile *lui* Hamilton. Desigur în acest cadru se vor fixa limitele de aplicare ale statisticii clasice. Conceptul de bază al acestei statistici

Scanned with OKEN Scanner

este funcția de distribuție (ρ), iar proprietatea esențială a acesteia este continuitatea (fizică și matematică).

După cum este cunoscut, în mecanica clasică, unui sistem (unui corp) care se poate asimila cu un punct material (în mișcare) i se poate descrie complet starea dacă se cunosc funcțiile $q(t)$ și respectiv $p(t)$, adică dependențele de timp ale poziției și impulsului, denumite coordonate generalizate.

Este mai simplu însă să se elimine timpul între cele două funcții și să se obțină funcția $p(q)$ numită *funcția de stare*. Intr-un plan de stare (al fazelor) p-q se poate deci reprezenta funcția $p(q)$, fiecare punct corespunzînd unei stări a sistemului și invers (corespondență biunivocă).

În cazul în care sistemul simplu (de ex. o moleculă) are f grade de libertate (în sens mecanic), atunci *spațiul de stare* va avea $2f$ dimensiuni. Pentru o moleculă cu 6 grade de libertate de translație spațiul de stare va avea 6 dimensiuni (q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z). Acest spațiu se numește spațiul μ (al moleculei), sau *spațiul* Boltzmann.

Dacă sistemul termodinamic este format din N molecule, starea sa la un moment t poate fi reprezentată prin N puncte în spațiul μ. Este posibil însă de a construi un spațiu cu $6N$ dimensiuni (coordonatele și momentele fiecărei molecule).

În acest hiperspațiu starea sistemului la un moment dat va fi reprezentată printr-un punct. Dacă sistemul are f grade de libertate, spațiul de stare va avea $2fN$ dimensiuni. Acest spațiu este numit în general *spațiul de stare (de fază) al sistemului*, sau *spațiul* γ, *sau spațiul* Gibbs. Totalitatea microstărilor sistemului macroscopic (deci ansamblul statistic), va fi reprezentată în spațiul γ printr-o mulțime de puncte (un nor de puncte).

15.2. FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE

Ansamblului statistic îi corespunde un nor de puncte în spațiul de stare γ. Vom nota un punct prin coordonatele $p_x^{(1)}$, $p_y^{(1)}$ $p_z^{(1)}$ ... $p_x^{(N)}$, $p_y^{(N)}$, $p_z^{(N)}$, $q_x^{(1)}$, $q_{(y)}^2$, $q_{(z)}^3$ ... $q_x^{(N)}$, $q_y^{(N)}$, $q_z^{(N)}$ pe scurt p, q. În timp, mulțimea punctelor figurative (care corespunde deci ansamblului statistic) descrie în spațiul de stare γ o traiectorie. Punctele ansamblului statistic prezintă în spațiul γ o distribuție practic continuă, datorită numărului mare la limită infinit de microstări și a unei durate mari de timp de evoluție a sistemului. Această distribuție (și deci ansamblul statistic corespunzător) poate fi descrisă cu ajutorul unei *funcții de distribuție* $\rho\,(p, q, t)$, care poate fi considerată continuă.

Introducînd probabilitatea ca sistemul (mai precis ansamblul statistic asociat), la momentul t să se „găsească" în elementul de volum $\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q$ cuprins între coordonatele p, q și $p + \mathrm{d}p$, $q + \mathrm{d}q$:

$$\mathrm{d}\mathcal{P} = \rho(p, q, t)\,\mathrm{d}p, \mathrm{d}q, \tag{15.1}$$

rezultă că funcția de distribuție (numită corect, *densitate de probabilitate*) are sensul unei densități de probabilitate a ansamblului în spațiul de stare.

Utilizarea funcției de distribuție este o consecință a *teoremei lui* Liouville (o teoremă pur mecanică).

Scanned with OKEN Scanner

15.3. TEOREMA LUI LIOUVILLE. ECHILIBRUL STATISTIC

Pentru sistemele mecanice care urmează *ecuațiile lui* Hamilton volumul de stare (de fază) rămîne constant (invariant) la mișcarea sistemului.

Ecuațiile lui Hamilton sînt:

$$\dot{p} = -\partial H/\partial p; \quad \dot{q} = \partial H/\partial p, \tag{15.2}$$

unde $H(p,q,t)$ este *funcția lui* Hamilton, sau hamiltonianul sistemului.

Conform *teoremei* Liouville dacă la un moment t_0, punctele din spațiul de stare (p_0, q_0) ocupă un volum v_0, iar la un moment t volumul v_t, cele două volume sînt egale:

$$\int_{v_0} \mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}q_0 = \int_{v_t} \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q. \tag{15.3}$$

Pentru volume infinit mici rezultă: $\mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}q_0 = \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q$.

(Demonstrația se găsește de exemplu în [10,99]).

O altă formulare (de fapt o consecință) a *teoremei lui* Liouville apare în legătură cu funcția de distribuție: funcția de distribuție rămîne constantă în spațiul de stare de-alungul unei traiectorii.

Aceasta înseamnă că la deplasarea punctelor reprezentative ale ansamblului statistic în spațiul de stare nu se modifică numărul acestora. Punctele din spațiul de stare care se află la un moment dat în volumul elementar $\mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}q_0$ se vor afla la momentul t în volumul $\mathrm{d}p\, \mathrm{d}q$ adică:

$$\rho(p_0, q_0, t_0)\, \mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}q_0 = \rho(p, q, t)\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q. \tag{15.4}$$

Deoarece din *teorema lui* Liouville $\mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}q_0 = \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q$ rezultă:

$$\rho(p_0, q_0, t_0) = \rho(p, q, t). \tag{15.5}$$

Pentru intervale de timp mici rezultă:

$$\rho(p, q, t) = \rho(p + \dot{p}\, \mathrm{d}t, q + \dot{q}\, \mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t). \tag{15.6}$$

Considerînd funcția ρ diferențiabilă, rezultă:

$$\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}t = \partial\rho/\partial t + (\partial\rho/\partial p)\, \dot{p} + (\partial\rho/\partial q)\, \dot{q} = 0 \tag{15.7}$$

Considerînd *ecuațiile lui* Hamilton (15.2) se obține:

$$\partial\rho/\partial t = (\partial H/\partial q)\, (\partial\rho/\partial p) - (\partial H/\partial p)\, (\partial\rho/\partial q) = \{H, \rho\}, \tag{15.8}$$

în care notația $\{H, \rho\}$, constituie *parantezele lui* Poisson. Ecuația obținută este *ecuația lui* Liouville, punct de plecare pentru tratarea ansamblelor statistice de echilibru și de neechilibru. *Ecuația lui* Liouville are forma unei ecuații de continuitate pentru mișcarea punctelor figurative din spațiul de stare.

Un ansamblu statistic, asociat unui sistem macroscopic, este considerat în *echilibru statistic* cînd probabilitatea de a găsi punctele sale reprezentative în diferite regiuni ale spațiului de stare γ, este independentă de timp. Aceasta implică independența lui ρ de timp. Această condiție statistică corespunde fizic stării de echilibru termodinamic a sistemului macroscopic.

Scanned with OKEN Scanner

Din *ecuația lui* Liouville rezultă:

$$\partial\rho/\partial t = \{H, \rho\} = 0, \tag{15.9}$$

respectiv $\rho = \rho(H)$, adică funcția de distribuție ρ este dependentă de integrala de mișcare H.

În cazuri mai generale (cînd sistemul global se află în mișcare) ρ va fi dependentă și de alte integrale de mișcare (momentul cinetic, impulsul total).

15.4. MEDIA STATISTICĂ. CONDIȚII DE NORMARE

Similar modului în care în statistica matematică și teoria probabilității se introduce *valoarea medie a unei proprietăți aleatoare*, este posibilă introducerea în statistica termodinamică a *mediei statistice a unei mărimi fizice*. Prin definiție, o mărime fizică A măsurată experimental corespunde mediei în ansamblul statistic asociat sistemului macroscopic:

$$\langle A \rangle = \int_v A\rho(p, q, t)\, dq\, dp \Big/ \int_v \rho(p, q, t)\, dq\, dp, \tag{15.10}$$

integralele * fiind considerate peste volumul din spațiul de stare (de fază), v.

$$\int_v dq\, dp = \iiint_v \ldots dq_1 \ldots dq_N\, dp_1 \ldots dp_N. \tag{15.11}$$

A este valoarea la un moment dat a mărimii fizice considerate.

Relația mediei poate fi simplificată introducînd *condiția de normare*,

$$\int_v \rho(p, q, t)\, dq\, dp = \int_v d\mathcal{P} = 1, \tag{15.12}$$

care constituie *probabilitatea, egală cu* 1, *ca punctul figurativ al sistemului să se afle în întreg volumul spațiului de stare*. Atunci media statistică este:

$$\langle A \rangle = \int_v A\rho(p, q, t) dq\, dp. \tag{15.13}$$

Deoarece statistica clasică este de fapt un caz particular (limită) al statisticii cuantice la temperaturi ridicate, este necesară introducerea unei normări corespunzătoare acesteia. Astfel, pentru o mișcare unidimensională a unei particule, cel mai mic volum (arie) în spațiul de stare este dat de *relația de incertitudine a lui* Heisenberg:

$$\Delta q_x \cdot \Delta p_x \geq h, \tag{15.14}$$

în care h este *constanta* Planck: $h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg. s.

În spațiul μ rezultă cel mai mic volum h^3, iar în spațiul γ (N particule) h^{3N}. În general pentru f grade de libertate (mecanice) rezultă h^{fN}.

Mai mult, deoarece particulele sînt indiscernabile, adică schimbarea (inversarea) într-o distribuție nu constituie o stare nouă, iar numărul permu-

* Timpul este menținut ca variabilă în relațiile acestea pentru generalitate, dar în condiții de echilibru funcția de distribuție va fi $\rho\ (p, q)$.

tărilor a N particule identice este $N!$, trebuie micșorat volumul din spațiul de stare de $N!\,h^{fN}$ ori. Se introduce elementul de volum adimensional:

$$d\Gamma = dq\,dp/N!\,h^{fN}, \tag{15.15}$$

și condiția de normare corespunzătoare *

$$\int_\Gamma \rho(p, q, t)\,d\Gamma = 1. \tag{15.16}$$

Atunci media statistică este:

$$<A> = \int_\Gamma A\rho(p, q, t)\,d\Gamma \tag{15.17}$$

sau

$$<A> = (1/N!\,h^{fN}) \int_v A\rho(p, q, t)dq\,dp. \tag{15.18}$$

În cazul unui ansamblu în echilibru statistic, ρ fiind independentă de timp și funcție doar de integrale de mișcare, valoarea medie a unei proprietăți va fi în consecință independentă de timp și determinată de valorile integralelor de mișcare (în general H).

Valorile măsurate experimental ale unei proprietăți (mărimi fizice) sînt în realitate valori medii temporale, adică valori medii obținute într-un interval lung de timp ($\tau \to \infty$) în care se efectuează măsurătorile:

$$\bar{A} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(p(t), q(t))\,dt. \tag{15.19}$$

Egalitatea între această medie temporală și media statistică constituie conținutul problemei ergodice, adică demonstrarea relației:

$$<A> = \bar{A}, \tag{15.20}$$

pentru sisteme izolate. Problema, apărută încă în timpul vieții lui Boltzmann, este foarte complicată și nu este rezolvată nici în prezent. Discuția ei iese desigur din cadrul acestui manual [37].

Pe baza mediei statistice se poate defini și conceptul de *fluctuație (abatere)*, ΔA:

$$\Delta A = A - <A>. \tag{15.21}$$

Se poate defini și abaterea pătratică medie:

$$<(\Delta A)^2> = <(A - \langle A\rangle)^2>. \tag{15.22}$$

Se poate obține relația:

$$\begin{aligned} <(\Delta A)^2> &= \int_\Gamma (\Delta A)^2 \rho\,d\Gamma, \\ &= \int_\Gamma (A^2 - 2A<A> + \langle A\rangle^2)\,\rho\,d\Gamma, \\ &= \int_\Gamma A^2\rho\,d\Gamma - 2<A>\int_\Gamma A\rho\,d\Gamma + \langle A\rangle^2 \int_\Gamma \rho d\Gamma. \end{aligned}$$

*Pentru simplitate se păstrează aceeași notație pentru funcția de distribuție ρ.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd expresia mediei statistice (15.17) rezultă:

$$\langle(\Delta A)^2\rangle = \langle A^2\rangle - 2\langle A\rangle\langle A\rangle + \langle A\rangle^2$$

sau

$$\langle(\Delta A)^2\rangle = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2. \tag{15.23}$$

Pe baza ec. (15.23) și a unor relații derivate din aceasta se poate constitui o teorie termodinamică a fluctuațiilor cu rezultate notabile [10,37].

15.5. ANSAMBLELE STATISTICE DE ECHILIBRU

Ideea asocierii (construirii) unui *ansamblu statistic la sisteme macroscopice aflate în echilibru*, a fost introdusă de G i b b s în jurul anului 1900. Problema centrală este de a stabili în acest cadru *expresia funcției de distribuție* ($\rho(p,q)$), mai precis de a stabili de ce integrale de mișcare este ea dependentă, în cazul în care condițiile privind sistemul macroscopic sînt precizate.

Conform ideilor lui G i b b s, funcția de distribuție ρ depinde în starea de echilibru statistic numai de integralele aditive de mișcare. Prin aditivitate se înțelege că integralele de mișcare ale unui sistem se compun prin sumare, din cele corespunzătoare subsistemelor acestuia.

După cum s-a arătat (în cap. 15.3) funcția de distribuție este pentru sistemele de interes în termodinamica chimică, $\rho = \rho(H)$. Condiția de aditivitate în legătură cu H este doar o aproximare, neglijîndu-se efectele energetice la suprafețele de separare ale subsistemelor.

Funcția de distribuție este desigur dependentă și de parametrii (variabilele) macroscopici ai sistemului, reprezentat prin ansamblul statistic, de exemplu volumul V, numărul de particule N etc.

15.5.1. ANSAMBLUL MICROCANONIC

Se consideră un sistem izolat care nu are interacțiuni cu mediul exterior și are deci energie E și volum V constante. Deoarece practic acest sistem nu poate fi realizat (iar cuantic nici nu este posibil) se consideră același sistem avînd energia constantă E cu precizia $\Delta E \ll E$. Sistemul are un număr constant de particule, N. După G i b b s se admite că funcția de distribuție $\rho(p,q)$, pentru ansamblul statistic asociat acestui tip de sistem este constantă în domeniul ΔE și nulă în afara acestuia:

$$\rho(p,q) = \begin{cases} [W(E,\Delta E,N,V)]^{-1}, \text{ pentru } E \leqslant H_{(p,q)} \leqslant E + \Delta E \\ 0 \qquad\qquad\qquad\qquad \text{în afara domeniului.} \end{cases} \tag{15.24}$$

O astfel de distribuție și ansamblul corespunzător sînt denumite microcanonice. Starea macroscopică corespunzătoare ansamblului microcanonic este determinată de variabilele extensive E, N și V. *Constanta* $W(E, \Delta E, N, V)$ se denumește *probabilitate termodinamică, sau pondere statistică*. Introducerea inversului acestei constante se datorește unor simplificări formale în relațiile care derivă în continuare.

T o l m a n (1938) a justificat această distribuție, adăugînd un postulat care este cunoscut ca *postulatul de bază al mecanicii statistice de echilibru:*

Oricare din microstările discernabile și accesibile ale unui sistem macroscopic izolat este egal probabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Se denumește, de asemenea, acest postulat ca *principiul probabilităților apriori egale*.

Revenind la constanta W, valoarea acesteia se poate obține din condiția de normare:

$$W(E, \Delta E, N, V) = \int_{E \leqslant H(p,q) \leqslant E\Delta E} d\Gamma \ . \tag{15.25}$$

Reamintind că punctele de energie constantă se află pe o hipersuprafață în spațiul de stare γ, rezultă că punctele figurative (microstările) reprezentînd ansamblul microcanonic, se vor afla în hipervolumul cuprins între cele două suprafețe, corespunzînd energiei E și $E + \Delta E$.

Conform postulatului T o l m a n în acest domeniu distribuția este constantă. *Teorema lui* L i o u v i l l e afirmă că aceasta se va menține (odată realizată) la orice moment.

Sensul fizic al constantei W, rezultă din ec. (15.25) și este acela al unui volum adimensional în spațiul de stare, respectiv al numărului de microstări în domeniul de energie ΔE.

În cazul mecanicii clasice se poate trece la limită $\Delta E \to 0$, utilizînd *funcția lui* D i r a c, δ;

$$\rho(p, q) = W^{-1}(E, N, V)\, \delta(H(p, q) - E), \tag{15.26}$$

$$W(E, N, V) = \int_{\Gamma} \delta(H(p, q) - E)\, d\Gamma, \tag{15.27}$$

care reprezintă astfel numărul de microstări pe suprafețe de energie constantă E.

Ansamblul microcanonic constituie un concept de bază în termodinamica statistică, dar din punct de vedere al aplicării la sisteme practice el este mai puțin potrivit. Din acest motiv se va discuta altă distribuție.

15.5.2. ANSAMBLUL CANONIC (DISTRIBUȚIA CANONICĂ) G I B B S

Este util (în special din punct de vedere conceptual) de considerat sisteme izolate energetic ca în distribuția microcanonică, dar practic prezintă interes deosebit sistemele aflate în contact termic cu exteriorul (cu transfer de energie pe calea interacțiunii termice). În termodinamica statistică se consideră, din acest punct de vedere, un sistem macroscopic aflat în contact termic (echilibru termic) cu un alt sistem denumit termostat. Termostatul poate interacționa energetic (poate schimba energia) cu sistemul considerat. El este izolat de mediu, iar dimensiunile sale sînt considerate foarte mari, astfel că starea sa nu se modifică ca urmare a interacțiunii cu sistemul dat. În acest caz sistemul total este un sistem izolat fiind format din două subsisteme, termostatul și sistemul propriu-zis S. (fig. 15.1) Sistemul global poate fi descris deci cu distribuția microcanonică.

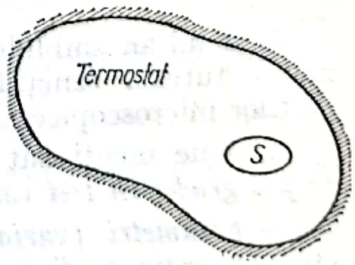


Fig. 15.1. Sistem în termostat.

Sistemului propriu-zis cu volum V și număr de particule N date, aflat în echilibru termic cu termostatul, *i se poate asocia un ansamblu statistic denumit canonic, sau distribuție* G i b b s. Ansamblul canonic Gibbs rezultă conform teoremei:

Un subsistem mic al unui sistem reprezentat printr-un ansamblu microcanonic, poate fi descris printr-o distribuție (ansamblu) canonică.

Funcția de distribuție canonică are în consecință forma:

$$\rho(p, q) = C\, e^{-\beta H(p, q)}, \tag{15.28}$$

în care β este o constantă determinată de contactul termic care va fi deci legată de temperatură, iar C, altă constantă.

Distribuția canonică poate fi demonstrată riguros pe baza teoremei de mai sus [99]. Aici vom da numai o justificare calitativă a acestei distribuții.

Pe baza teoriei probabilităților, funcția de distribuție totală trebuie să poată fi descompusă în produsul funcțiilor de distribuție ale subsistemelor:

$$\rho_{total} = \rho_s \cdot \rho_{termostat}. \tag{15.29}$$

Această condiție este îndeplinită de funcția exponențială care satisface, de asemenea, condiția de aditivitate a hamiltonienilor:

$$H_{total} = H_s + H_{termostat}. \tag{15.30}$$

Constanta C, din distribuția canonică, poate fi obținută din condiția de normare (ec. 15.16):

$$\frac{1}{C} = \int_\Gamma e^{-\beta H}\, d\Gamma \equiv \mathcal{Z}, \tag{15.31}$$

$\mathcal{Z}$ se numește integrala de stare, sau funcția de partiție a sistemului (se mai denumește, mai rar, sumă peste stări). Matematic este o integrală multiplă peste volumul adimensional Γ, din spațiul de stare.

Distribuția canonică este deci:

$$\rho(p, q) = (1/\mathcal{Z})\, e^{-\beta H(p, q)} \tag{15.32}$$

Funcția de partiție a sistemului $\mathcal{Z}$ este o mărime fundamentală pentru aplicațiile practice.

Trebuie menționat că în afara ansamblelor discutate, se mai utilizează și ansamblul macrocanonic (pentru sisteme deschise) introdus inițial de Gibbs și ansamblul izoterm-izobar. Pentru studiul acestora recomandăm consultarea bibliografiei [10, 56, 99].

Menționăm, de asemenea, posibilitatea utilizării funcțiilor de *distribuție de tip particulă* (de exemplu uni și biparticulă) și a *funcțiilor de corelație* [10, 19, 37].

15.6. LEGĂTURA CU FUNCȚIILE TERMODINAMICE

Modelul ansamblului canonic, deși aparent foarte abstract, permite exprimarea tuturor funcțiilor termodinamice prin mărimi caracteristice proprietăților microscopice ale moleculelor.

Trebuie menționat că *mărimile fizice din termodinamica fenomenologică se pot grupa în trei categorii:*

— *parametri (variabile) externi* — volumul V, numărul de particule N etc. — aceștia se fixează fie prin condiții ale mediului exterior sistemului, fie de către experimentator;

Scanned with OKEN Scanner

— *variabile mecanice* — energia internă U, presiunea P — acestea sînt mărimi care din punctul de vedere al mecanicii statistice pot fi determinate ca medii ale funcțiilor dinamice microscopice, pe baza ecuației mediei statistice;

— *mărimi specifice numai termodinamicii* — de exemplu temperatura T. Aceasta nu are nici un sens la nivel microscopic. Se vorbește de energia unei molecule, dar niciodată despre temperatura acesteia! Astfel de mărimi au sens numai la nivelul sistemului macroscopic. În această categorie se introduce mai recent și entropia, deși după tratările clasice ale lui Boltzmann și Gibbs, aceasta rezultă pe baza unei medii statistice.

Să stabilim *legăturile între mecanica statistică*, respectiv modelul ansamblului canonic *și termodinamică*.

Prima grupă de mărimi nu interesează din acest punct de vedere, valorile lor considerîndu-se date.

Din a doua grupă de mărimi, aplicînd relația mediei statistice, se obține *expresia energiei interne*:

$$U = \langle H \rangle = \int_{\Gamma} H \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H} \, d\Gamma,$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\Gamma} H \, e^{-\beta H} \, d\Gamma. \tag{15.33}$$

Legătura cu celelalte mărimi se poate obține pornind de la ideea că $\ln \mathcal{Z}$ este o funcție aditivă deci este o mărime extensivă, care ar putea fi corelată cu o funcție extensivă termodinamică. Dacă se exprimă:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta F}, \tag{15.34}$$

în care F este o funcție $F(\beta, V, N)$ și se consideră derivatele:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)\right]_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln \int_{\Gamma} e^{-\beta H} \, d\Gamma\right) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\Gamma} H \, e^{-\beta H} \, d\Gamma,$$

rezultă:

$$[\partial(\beta F)/\partial \beta]_{V,N} = U. \tag{15.35}$$

Comparînd cu *ecuația* Gibbs-Helmholz pentru energia liberă, $F(T, V, N)$ (ec. 5.26), rearanjată în forma:

$$[\partial(F/T)/\partial(1/T))_{V,N} = U, \tag{15.36}$$

rezultă *semnificația lui* β și anume:

$$\beta = (k_B T)^{-1},$$

în care k_B este o constantă.

De asemenea, s-a obținut *legătura între energia liberă și funcția de partiție:*

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, N). \tag{15.37}$$

Energia liberă este deci exprimată indirect cu ajutorul *ecuației* Gibbs-Helmholtz, prin mărimea mecanică U.

Din relația presiunii rezultă:

$$P = -(\partial F/\partial V)_{T,N} = k_B T(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial V)_{T,N} \tag{15.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

și deoarece la gazul ideal aceasta trebuie să conducă la:

$$PV = RT = N_A k_B T, \tag{15.39}$$

rezultă:

$$k_B = R/N_A = 1{,}38054 \cdot 10^{-16}, \text{ erg/K},$$

adică *constanta lui* Boltzmann, N_A fiind *numărul lui* Avogadro.

Funcția de distribuție canonică devine:

$$\rho(p, q) = \mathrm{e}^{-H/k_B T} \Big/ \int_{\Gamma} \mathrm{e}^{-H/k_B T}\, \mathrm{d}\Gamma. \tag{15.40}$$

Entropia rezultă aplicînd relația:

$$S = -(\partial F/\partial T)_{V,N} = k_B \ln \mathcal{Z} + k_B T(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial T)_{V,N}. \tag{15.41}$$

Din *relația* Gibbs-Helmholtz se obține și energia internă:

$$U = -k_B[\partial \ln \mathcal{Z}/\partial(1/T)]_{V,N} = k_B T^2(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial T)_{V,N}. \tag{15.42}$$

Între cele două funcții rezultă și relația:

$$S = U/T + k_B \ln \mathcal{Z}. \tag{15.43}$$

Funcția entalpie :*

$$H = U + PV = k_B T^2(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial T)_{V,N} + k_B T V(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial V)_{T,N} =$$

$$= k_B T[(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial \ln T)_{V,N} + (\partial \ln \mathcal{Z}/\partial \ln V)_{T,N}.] \tag{15.44}$$

Funcția entalpie liberă:

$$G = F + PV = -k_B T \ln \mathcal{Z} + k_B T V(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial V)_{T,N} =$$

$$= -k_B T \ln \mathcal{Z} + k_B T(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial \ln V)_{T,N}. \tag{15.45}$$

Se pot obține și *expresii pentru capacitățile calorice.* De exemplu:

$$C_V = (\partial U/\partial T)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T}[k_B T^2(\partial \ln \mathcal{Z}/\partial T)_{V,N}]. \tag{15.46}$$

Se observă că pentru sisteme de particule independente trebuie să existe relația $\mathcal{Z} = Z^N/N!$ ceea ce reduce ecuațiile funcțiilor termodinamice la cele din tabelul 14.3.

Desigur *funcția de partiție moleculară* Z în această tratare va fi o integrală, spre deosebire de cea definită în cap. 14.4. Ea va fi de forma:

$$Z = \frac{1}{h^3}\int \mathrm{e}^{-\beta H_m}\, \mathrm{d}q_1\, \mathrm{d}p_1, \tag{15.47}$$

unde: H_m este hamiltonianul în cazul unei molecule.

* S-a utilizat aceeași notație cu hamiltonianul. A nu se confundă.

Scanned with OKEN Scanner

În încheiere, considerăm de interes, *prezentarea modului în care entropia poate fi legată de formalismul statistic*, conform ideilor originale ale lui Boltzmann și Gibbs [56].

Se consideră un analog statistic al entropiei de forma

$$\eta = -k_B \ln \rho(p, q). \tag{15.48}$$

Gibbs a considerat de fapt $\eta = -\ln \rho$, numindu-l exponent de fază. Aplicînd relația mediei statistice (15.17) se obține:

$$S = <\eta> = -k_B \int_\Gamma \rho(p, q) \ln \rho(p, q)\, d\Gamma. \tag{15.49}$$

Boltzmann a folosit o funcție de distribuție uniparticulă fără semnul minus și cu altă normare, introducînd astfel prin celebra *teoremă H* o funcție analoagă celei din ec. (15.49).

Din ecuația (15.49) rezultă pentru ansamblul microcanonic:

$$S = -k_B \int_\Gamma \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W}\, d\Gamma \tag{15.50}$$

sau

$$S = -k_B \ln (1/W) = k_B \ln W(E, V, N), \tag{15.51}$$

deoarece

$$W = \int_\Gamma d\Gamma.$$

Relația (15.51) este renumita *ecuație a lui* Boltzmann (în care W este denumită probabilitatea termodinamică).

Pentru ansamblul canonic rezultă:

$$\ln \rho = -\beta H - \ln \mathcal{Z}, \tag{15.52}$$

$$S = k_B \int_\Gamma \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H} (\ln \mathcal{Z} + \beta H)\, d\Gamma, \tag{15.53}$$

$$S = k_B \ln \mathcal{Z} + k_B \frac{\beta}{\mathcal{Z}} \int_\Gamma H\, e^{-\beta H}\, d\Gamma = k_B \ln \mathcal{Z} + U/T. \tag{15.54}$$

Ecuația de legătură $S = k_B \ln W$, constituie baza unei metode tradiționale a termodinamicii statistice, utilizînd analiza combinatorie pentru a exprima ponderea statistică W și dezvoltînd statisticile corespunzătoare. Această metodă a fost prezentată în cap. 14.3 (vezi *statisticile BP, BE* și *FD*).

Pentru tratarea sistemelor de particule independente, problema centrală este evaluarea funcției de partiție moleculare, ceea ce permite calculul funcțiilor termodinamice fie cu relațiile din tabelul 14.3, fie cu cele din acest capitol utilizînd legătura $\mathcal{Z} = Z^N/N!$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 16

EVALUAREA FUNCȚIEI DE PARTIȚIE MOLECULARE

16.1. GRADE DE LIBERTATE MOLECULARE. FACTORIZAREA FUNCȚIEI DE PARTIȚIE MOLECULARE

În mecanica cuantică se arată că *ecuația* Schrödinger pentru o moleculă, poate fi separată (prin alegerea potrivită a coordonatelor) într-o ecuație diferențială care descrie mișcarea de translație a acesteia și alta care corespunde mișcărilor denumite „interne" ale moleculei. Mișcării de translație îi corespund mecanic *gradele de libertate de translație*, iar mișcărilor interne, *gradele de libertate interne*.

Separarea în *ecuația lui* Schrödinger este posibilă deoarece energia potențială pentru stările interne nu depinde de poziția moleculei în spațiu. Rezultă că orice energie a unui nivel molecular poate fi exprimată prin suma:

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{ke} = \varepsilon_k^{tr} + \varepsilon_e^{int}, \tag{16.1}$$

corespunzînd energiei de translație ε_k^{tr} și internă ε_e^{int}.

Aceasta implică *factorizarea funcției de undă* ψ în $\psi = \psi^{tr} \cdot \psi^{int}$.

Corespunzător, funcția de partiție moleculară devine:

$$Z = \sum_j g_j \, e^{-\varepsilon_j/k_B T} = \sum_k \sum_e g_k g_e \, e^{-(\varepsilon_k^{tr} + \varepsilon_1^{int})/k_B T}. \tag{16.2}$$

Rezultă o *factorizare a funcției de partiție* de forma:

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{int}, \tag{16.3}$$

în care: $Z_{tr} = \sum_k g_k \, e^{-\varepsilon_k^{tr}/k_B T}$ și $Z_{int} = \sum_e g_e \, e^{-\varepsilon_e^{int}/k_B T}$.

O *factorizare mai avansată* se poate obține *dacă se consideră separabile și gradele de libertate interne*.

Această factorizare constituie numai o aproximare. Gradele de libertate interne posibile sînt:

— *grade de libertate intranucleare* corespunzînd modificării stării nucleare a moleculei și definite prin modificarea unuia din numerele cuantice nucleare;

— *grade de libertate electronice* * corespunzînd tranzițiilor electronilor relativ la nucleu și definite prin modificarea unuia din numerele cuantice ale electronilor din moleculă;

— *grade de libertate de rotație ale moleculei în jurul centrului propriu de greutate* (sau a unei axe de simetrie).

— *grade de libertate de vibrație corespunzînd variațiilor distanțelor internucleare în moleculă* (oscilațiilor atomilor în moleculă).

Funcția de partiție moleculară poate fi factorizată:

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_n \cdot Z_{el} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \tag{16.4}$$

* Separarea gradelor de libertate nucleare de cele electronice este denumită în mecanica cuantică *aproximarea* Born-Oppenheimer.

Scanned with OKEN Scanner

16.1.1. NIVELUL ZERO AL ENERGIEI

Se adoptă convențional ca *nivel zero (fundamental) al energiei* în fiecare grad de libertate, energia celei mai joase stări cuantice a moleculei. Aceasta va fi desemnată ε_0 și conform convenției $\varepsilon_0 = 0$. În acest fel valorile calculate (din funcția de partiție), pentru funcțiile termodinamice nu vor fi valori absolute ci numai relative.

În cazul în care se folosește un nivel de referință de energie, $\varepsilon_0 \neq 0$, funcția de partiție raportată la acest nivel va fi:

$$Z_{\varepsilon_0} = e^{-\varepsilon_0/k_BT} Z = e^{-N_A \varepsilon_0/RT} Z = e^{-U_0/RT} Z, \tag{16.5}$$

unde $U_0 = N_A \varepsilon_0$ reprezintă energia de zero pentru un mol dintr-o substanță (care constituie sistemul).

Se observă că utilizînd acest nivel de referință relațiile din tabelul 14.3 nu se modifică decît prin scăderea valorii U_0 pentru funcțiile U, H, F, G care devin:

$$U - U_0; \quad H - U_0; \quad F - U_0; \quad G - U_0.$$

Alegerea energiei de zero nu are nici un efect asupra entropiei capacității calorice și presiunii, deoarece termenii în U_0 se reduc, sau se anulează la derivare.

Se remarcă deci că și pe cale statistică se obțin valori relative pentru funcțiile U,H,F,G, dar absolute pentru S.

16.1.2. GRADE DE LIBERTATE NEEXCITATE ȘI CLASICE

În expresiile funcțiilor de partiție moleculare pentru diferitele *grade de libertate*, este determinant raportul între valoarea diferenței energiilor a două nivele și valoarea k_BT.

Există două cazuri extreme importante. Notînd ε_0, ε_1, ε_2 ... energiile nivelelor unui grad de libertate (cu convenția adoptată $\varepsilon_0 = 0$), dacă

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_1 \gg k_BT,$$

ceea ce implică $\varepsilon_i \gg k_BT$ pentru $i > 1$, se vorbește despre un *grad de libertate neexcitat*. Înțelegerea acestei situații a fost posibilă numai în mecanica cuantică. În acest caz *molecula rămîne tot timpul în starea de energie cea mai joasă (fundamentală)*, în gradul de libertate respectiv.

În convenția $\varepsilon_0 = 0$ se spune că molecula are *energie zero* în acel grad de libertate. Atunci:

$$Z_{neex} = \sum_j g_j \, e^{-\varepsilon_j/k_BT} = g_0 \, e^{-\varepsilon_0/k_BT} = g_0, \tag{16.6}$$

adică funcția de partiție corespunzătoare gradului de libertate neexcitat Z_{neex} se reduce la gradul de degenerare (ponderea statistică) a nivelului zero.

Cel de-al doilea caz extrem important apare cînd diferența între două nivele de energie (cel puțin a celor mai joase) este $\varepsilon_i \ll k_BT$. În acest caz se vorbește despre *grade de libertate clasice*. Suma din funcția de partiție poate fi înlocuită cu o integrală corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

16.2. FUNCȚIA DE PARTIȚIE DE TRANSLAȚIE

Mișcarea de translație a unei molecule (considerată de fapt un punct material corespunzînd centrului de masă) este separabilă la rîndul său în cele trei direcții ortogonale ale spațiului fizic (x, y, z). *Funcția de partiție de translație* este deci factorizabilă:

$$Z_{tr} = Z_x Z_y Z_z. \tag{16.7}$$

Considerînd mișcarea pe direcția x cuantificată, avînd loc între doi pereți paraleli la distanța l_x (particula în groapa de potențial), energia ε_x (pur cinetică) este:

$$\varepsilon_x = p_x^2/2m, \tag{16.8}$$

iar stările cuantice determinate de condiția,

$$2l_x|p_x| = n_x h \qquad n_x = 1,2,3, \ldots \infty. \tag{16.9}$$

unde n_x este numărul cuantic (întreg) de translație.

Valorile cuantificate ale energiei sînt corespunzător:

$$\varepsilon_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ml_x^2}. \tag{16.10}$$

Relațiile (16.9, 16.10) se obțin prin rezolvarea *ecuației* Schrödinger pentru condițiile „gropii unidimensionale de potențial":

$$\frac{\partial^2 \psi^{tr}}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon^{tr}\psi^{tr}, \tag{16.11}$$

cu energia potențială *, $\varepsilon(x) = 0$ pe toată lungimea $l_x > x > 0$ și $\varepsilon(x) = \infty$ pentru $x = 0$ și $x = l_x$.

Funcția de partiție devine:

$$Z_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-n_x^2 h^2/8ml_x^2 k_B T). \tag{16.12}$$

Ecuația (16.12) poate fi scrisă:

$$Z_x = \sum_{n_x=1} \exp(-n_x^2\, \theta_x/T), \tag{16.13}$$

cu notația (denumită temperatură caracteristică):

$$\theta_x = h^2/8ml_x^2 k_B. \tag{16.14}$$

Exemplu: He, $l_x = 1$ cm.

$$\theta_x = \frac{(6.62 \cdot 10^{-27})^2}{8 \cdot 4 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} \cdot 1^2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ grd.}$$

Dacă se alege un atom mai greu se observă că θ_x rezultă mai mic. Chiar la reducerea distanței l_x la 10^{-2} cm, valoarea $\theta_x = 6 \cdot 10^{-11}$ grd, respectiv o valoare foarte mică.

* Energia potențială se va nota prin dependența de coordonate de poziție $\varepsilon(x)$, sau de o distanță r, $\varepsilon(r)$.

Scanned with OKEN Scanner

Din exemplul prezentat rezultă că acest grad de libertate poate fi considerat practic clasic, nivelele de energie de translație fiind foarte apropiate. Expresia Z_x poate fi înlocuită cu integrala:

$$Z_x = \int_0^\infty \exp\left(-n_x^2\,\theta_x/T\right) \mathrm{d}n_x = \frac{\pi^{1/2}}{2}\left(\frac{T}{\theta_x}\right)^{1/2} \tag{16.15}$$

sau

$$Z_x = (2\,\pi m k_B T)^{1/2} l_x/h. \tag{16.16}$$

Expresii similare se obțin și pentru celelalte direcții. Dacă gazul este considerat într-un vas paralelipipedic de dimensiuni l_x, l_y, l_z și volumul $V = l_x l_y l_z$ rezultă:

$$Z_{tr} = (2\,\pi m k_B T)^{3/2}\; l_x l_y l_z/h^3 \tag{16.17}$$

sau

$$Z_{tr} = (2\,\pi m k_B T)^{3/2}\; V/h^3. \tag{16.18}$$

Cunoscînd că acest grad de translația e clasic, relația de mai sus rezultă și din funcția de partiție clasică (ec. (15.47)):

$$Z_{tr} = \frac{1}{h^3}\int_{p,q} \mathrm{e}^{-\beta H_m}\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}q_1 \tag{16.19}$$

și

$$H_m = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\,/\,2\,m. \tag{16.20}$$

considerînd energia potențială nulă. Rezultă:

$$Z_{tr} = \frac{1}{h^3}\int_0^{l_x}\mathrm{d}q_x\int_0^{l_y}\mathrm{d}q_y\int_0^{l_z}\mathrm{d}q_z\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-p_x^2/2\,mk_BT)\,\mathrm{d}p_x\cdot$$

$$\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-p_y^2/2\,mk_BT\right)\mathrm{d}p_y\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-p_z^2/2\,mk_BT)\,\mathrm{d}p_z \tag{16.21}$$

și $Z_{tr} = (2\,\pi m k_B T)^{3/2}\,V/h^3$, adică același rezultat.

16.3. FUNCȚIA DE PARTIȚIE NUCLEARĂ (A SPINULUI NUCLEAR)

Datorită diferenței de energie foarte mare între primele nivele energetice nucleare (cca 1 M eV $\gg k_BT$), gradele corespunzătoare de libertate la toate temperaturile obișnuite se pot considera neexcitate. Nucleele se află astfel în starea fundamentală și conform convenției $\varepsilon_0^n = 0$. Din fizica nucleară se știe că pentru un nucleu de spin i, gradul de degenerare al nivelului fundamental este $2i + 1$. Aplicînd ec. (16.6) se obține pentru o moleculă monoatomică:

$$Z_n = g_0^n = 2i + 1. \tag{16.22}$$

Pentru o moleculă cu a atomi:

$$Z_n = \prod_{j=1}^{a}(2i_j + 1). \tag{16.23}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 16.1

Atom	*Număr de masă*	*i*	*Atom*	*Număr de masă*	*i*
H	1	1/2	F	19	1/2
D	2	1	Kr	39	3/2
C	11	3/2	Na	23	3/2
C	13	1/2	Cl	35	5/2
N	14	1	Cl	37	5/2
O	16	0	Cs	133	7/2

În tabelul 16.1. se dau numerele cuantice de spin nuclear al unor atomi. De exemplu, în cazul H, $i = 1/2$ și deci $Z_n = 2$, iar pentru oxigen, $i = 0$ și $Z_n = 1$.

În cazul moleculelor biatomice apar complicații determinate de faptul că moleculele pot fi heteronucleare și respectiv homonucleare. Molecula este homonucleară dacă cele două nuclee sînt izotopi identici. La moleculele biatomice homonucleare, spinul nuclear conduce la apariția stărilor *orto* și *para* cărora le revin ponderi statistice diferite. Pentru detalii recomandăm lucrările [19, 60, 97].

16.4. FUNCȚIA DE PARTIȚIE ELECTRONICĂ

Separarea între nivelele electronice de energie este în mod obișnuit de ordinul a 1 eV și deci $\gg k_B T$ la temperaturi ordinare ($T < 1\,000$ K). Gradele de libertate electronice sînt neexcitate (cu unele excepții, de exemplu NO). Funcția de partiție se reduce la

$$Z_{el} = g_0^{el} = 2J + 1, \tag{16.24}$$

în care J este numărul cuantic intern. În tabele de constante atomice, J figurează în termenul spectral, M_{L_J}, unde L este numărul cuantic azimutal al atomului (stările cu $L = 0,1,2,3 \ldots$ notîndu-se respectiv S,P,D,F prin analogie cu stările cuantice azimutale ale electronului, notate $s,p,d,f \ldots$), iar $M = 2S + 1$ este multiplicitatea termenilor respectivi, S fiind numărul cuantic de spin.

Pentru gazele nobile $\varepsilon_1^{el} \approx 10$ eV, iar starea fundamentală este $^1S_0$ și deci $g_0^{el} = 1$. Pentru metale alcaline, $\varepsilon_1^{el} \approx 1$ eV, iar starea fundamentală este $^2S_{1/2}$ și deci la temperaturi ordinare $g_0^{el} = 2$. În tabelul 16.2 se redau cîteva nivele electronice și termeni spectrali pentru unii atomi.

Pentru atomii halogeni (F, în tabelul 16.2), primele nivele electronice sînt $^2P_{3/2}$ și $^2P_{1/2}$. Rezultă:

$$Z_{el} = 4 + 2\, e^{-\beta \varepsilon_1^{el}}. \tag{16.25}$$

În cazul moleculelor, $Z_{el} = 1$, dacă acestea sînt diamagnetice (spin electronic zero) și au momentul unghiular orbital zero. Speciile paramagnetice, ca $O_2(g)$, $NO(g)$ și $NO_2(g)$, au valori diferite de 1 pentru Z_{el}. Astfel O_2 are $Z_{el} = g_0^{el} = 3$. Molecula de NO are o stare fundamentală $^2\Pi_{1/2}$ și una excitată

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 16.2

Nr. ordine	Element	Configurația electronică	Simbolul termenului spectral	$g^{(el)}$	$\bar{\nu}$, cm^{-1}
1	H	1 s	$2_{S_{1/2}}$	2	0
		2 p	$2_{P_{1/2}}$	2	82 258,907
		2 s	$2_{S_{1/2}}$	2	82 258,942
		2 p	$2_{P_{3/2}}$	4	82 259,272
		3 p	$2_{P_{1/2}}$	2	97 492,198
2	He	$1s^2$	1_{S_0}	1	0
		1 s 2 s	3_{S_1}	3	159 850,318
			1_{S_0}	1	166 271,198
7	N	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	$4_{S_{3/2}}$	4	0
			$2_{D_{5/2}}$	6	19 223,9
			$2_{D_{3/2}}$	4	19 233,1
8	O	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	3_{P_2}	5	0
			3_{P_1}	3	158,5
			1_{P_0}	1	226,5
			1_{D_2}	5	15 867,7
9	F	$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	$2_{P_{3/2}}$	4	0
		$1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s$	$2_{P_{1/2}}$	2	404,0
			$5_{P_{5/2}}$	6	102 406,5

$^2\Pi_{3/2}$, fiecare dublu degenerată. Dacă se notează diferența între aceste stări energetice cu $k_B\theta_{el}$ atunci rezultă:

$$Z_{el} = 2(1 + e^{-\theta_{el}/T}), \tag{16.26}$$

cu $\theta_{el} = 178$ grd.

16.5. FUNCȚIA DE PARTIȚIE DE ROTAȚIE (APROXIMAREA DE MOLECULĂ RIGIDĂ)

16.5.1. MOLECULE LINIARE

Moleculele liniare, incluzînd în particular toate moleculele biatomice, au două grade de libertate de rotație. În general un corp rigid are 3 grade de libertate de rotație, dar o moleculă liniară are numai 2, deoarece mișcarea avînd momentul unghiular în lungul axei moleculei este exclusă. Aceasta nu din cauză că o astfel de mișcare este imposibilă, ci datorită faptului că ea este inclusă fie în gradele de libertate electronice, fie în cele de spin nuclear.

Energia cinetică a unui corp în mișcare de rotație față de o axă este $\varepsilon = I\omega^2/2$, în care I — momentul de inerție și ω — viteza unghiulară. Momentul de inerție I al moleculei rigide este (fig. 16.1):

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \tag{16.27}$$

Scanned with OKEN Scanner

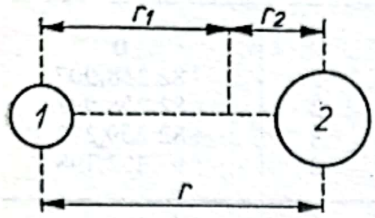


Fig. 16.1. Molecula biatomică liniară rigidă.

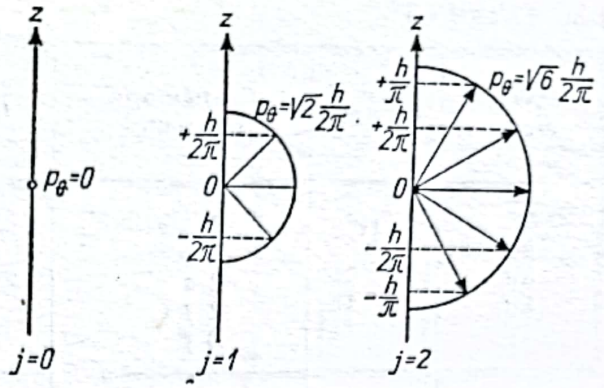


Fig. 16.2. Momentul unghiular (cinetic) total și proiecțiile sale pe o axă fixă.

Considerînd $r = r_1 + r_2$ (distanța între atomi) și condiția referitoare la centrul de masă, $m_1 r_1 = m_2 r_2$, ec. (16.27) devine:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = m_r r^2, \tag{16.28}$$

în care $m_r = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ este denumită masă redusă a moleculei.

Pentru a se determina nivelele de energie și funcțiile de undă pentru molecula liniară rigidă, se poate aplica *ecuația* Schrödinger [17]. Rezultă că sînt permise valori ale momentului cinetic (unghiular) total p_θ cuantificate, cu numărul cuantic de rotație j de valori:

$$p_\theta = [j(j+1)]^{1/2}\ h/2\pi,\ j = 0,1,2 \ldots \tag{16.29}$$

Componenta acestui moment unghiular total pe o axă fixă aleasă în spațiu are valorile cuantificate (fig. 16.2):

$$mh/2\pi,\ m = -j,\ -j+1, \ldots\ 0, \ldots j-1,\ j.$$

Energia de rotație (cuantificată) rezultă:

$$\varepsilon_{rot} = \frac{p_0^2}{2I} = j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I},\ j = 0,\ 1,\ 2 \ldots \tag{16.30}$$

Deoarece energia este independentă de numărul cuantic m și există $(2j+1)$ valori m pentru un j dat, fiecare nivel de energie este degenerat, $g_j = 2j+1$. Funcția de partiție de rotație este:

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)\, h^2/8\pi^2 I k_B T]. \tag{16.31}$$

Introducînd temperatura caracteristică de rotație, θ_{rot}:

$$\theta_{rot} = h^2/8\pi^2 I k_B, \tag{16.32}$$

funcția de partiție devine:

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)\theta_{rot}/T]. \tag{16.33}$$

Valoarea momentului de inerție I (și deci θ_{rot}) poate fi determinată spectroscopic. Pentru H_2, $\theta_{rot} = 85$ K, pentru D_2, 42,5 K și pentru HCl, $\theta_{rot} =$

Scanned with OKEN Scanner

$= 15$ K, iar alte molecule liniare au valori mai mici. În consecință rezultă că pentru toate moleculele liniare (cu excepția H_2 și izotopilor săi), la toate temperaturile accesibile măsurătorilor, gradele de libertate de rotație pot fi considerate clasice. Suma poate fi înlocuită cu o integrală și notînd $j(j+1) = y$ se obține:

$$Z_{rot} = \int_0^\infty \exp(-y\theta_{rot}/T)\, dy = T/\theta_{rot}. \tag{16.34}$$

Această valoare poate fi obținută și direct cu ecuațiile mecanicii clasice.

Relația (16.34) trebuie corectată, deoarece o moleculă simetrică (homonucleară), după o rotație cu 180° se găsește într-o configurație identică cu cea inițială (dar indiscernabilă de prima). Pentru a nu considera această stare se introduce numărul de simetrie σ:

$$Z_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_{rot}}, \tag{16.35}$$

unde $\sigma = 1$ pentru molecule heteronucleare și $\sigma = 2$ pentru molecule homonucleare.

Trebuie menționat că la temperaturi mai scăzute sumarea din ec. (16.33) poate fi efectuată cu *formula* Euler-Mac Laurin, ceea ce conduce la ecuația:

$$Z_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_{rot}}\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_{rot}}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_{rot}}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\theta_{rot}}{T}\right)^3 + \ldots\right]. \tag{16.36}$$

Se observă că aproximarea prin ec. (16.34, 16.35) este rezonabilă numai pentru $T \gg \theta_{rot}$.

16.5.2. MOLECULE NELINIARE

Diferența esențială față de cazul moleculelor liniare este că în cazul moleculelor neliniare apar 3 grade de libertate de rotație. Relația funcției de partiție care rezultă dacă molecula are trei momente de inerție I_x, I_y, I_z, este de forma:

$$Z_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\theta_x\theta_y\theta_z}\right)^{1/2}, \tag{16.37}$$

cu temperaturi caracteristice date de relații de tip (16.32) cu momentul de inerție corespunzător. Numărul de simetrie σ, este egal cu numărul de orientări indiscernabile ale moleculei. De exemplu, $\sigma = 1$ pentru „triunghiul scalar" NO Cl, $\sigma = 2$ pentru „triunghiul isoscel" H_2O, $\sigma = 3$ pentru „piramida triunghiulară" simetrică NH_3, $\sigma = 4$ pentru „dreptunghiul" C_2H_4, $\sigma = 6$ pentru „triunghiul echilateral" BF_3, $\sigma = 12$ pentru „tetraedrul" CH_4 și $\sigma = 12$ pentru „hexagonul" C_6H_6.

Pentru molecule cu 2 momente de inerție egale, $\theta_x = \theta_y \neq \theta_z$, (tip simetric), valorile acestora se pot obține din date spectroscopice (*IR* și Raman). Pentru molecule cu 3 momente de inerție diferite, valorile θ_x, θ_y, θ_z pot fi calculate din distanțe interatomice determinate prin metoda difracției de electroni, sau pot fi estimate prin analogie cu molecule mai simple.

Scanned with OKEN Scanner

Mai trebuie menționat că în unele molecule (ca H_3C-CH_3, H_3C-CCl_3, H_3C-OH) poate apărea o mișcare internă care constă în rotația unuia din grupurile de atomi în raport cu celălalt grup, în jurul legăturii simple, desemnată printr-o liniuță în formulele de mai sus. O asemenea mișcare este denumită rotație internă și poate fi analizată ca o *rotație liberă*, sau ca o *rotație internă frînată* [19, 60].

16.6. FUNCȚIA DE PARTIȚIE DE VIBRAȚIE (OSCILATORUL ARMONIC)

16.6.1. MOLECULE LINIARE

O moleculă liniară formată din a atomi, are în afara gradelor de libertate electronice și intranucleare un total de $3a$ grade de libertate. Din acestea, 3 sînt de translație și 2 de rotație, deci rezultă $3a-5$ moduri normale de vibrație. Fiecare din acestea poate fi tratat cu o bună aproximare ca o *vibrație armonică* cu o frecvență caracteristică. Forța de revenire este direct proporțională cu diferența $(r - r_e)$, adică cu deplasarea atomilor din poziția de echilibru (fig. 16.3):

$$F = -K(r - r_e) = -Kx, \tag{16.38}$$

K fiind o constantă. În mecanica clasică se obține pentru $x = r - r_e$, o funcție periodică de timp cu frecvența ν.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m_r}}, \tag{16.39}$$

m_r fiind masa redusă (ec. 16.28).

Energia potențială $\varepsilon(x)$, rezultă din $\varepsilon(x) = -\int_0^x F\,dx = Kx^2/2$.

Considerînd (16.39) se obține $\varepsilon(x) = 2\pi^2\nu^2 m_r x^2$, care reprezintă o parabolă.

Rezolvînd *ecuația lui* Schrödinger, se obține pentru energia totală de vibrație (cinetică + potențială) expresia [17, 60]:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu,\ v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{16.40}$$

în care v este numărul cuantic de vibrație.

Variația energiei ε_v cu distanța, r, este redată în figura 16.4. Energia se mai poate exprima:

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2}h\nu + vh\nu = \varepsilon_0 + vh\nu. \tag{16.41}$$

Se observă că energia de vibrație este diferită de zero chiar pentru nivelul fundamental ($v = 0$): $\varepsilon_0 = h\nu/2$.

Funcția de partiție de vibrație va fi:

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[(-\varepsilon_0 - vh\nu)/k_B T\right] = e^{-\varepsilon_0/k_B T}\sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\vartheta_v/T}, \tag{16.42}$$

Scanned with OKEN Scanner

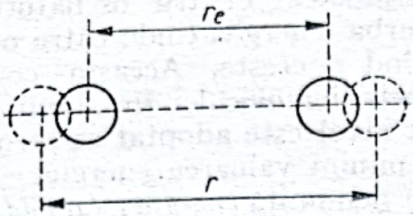


Fig. 16.3. Oscilatorul armonic.

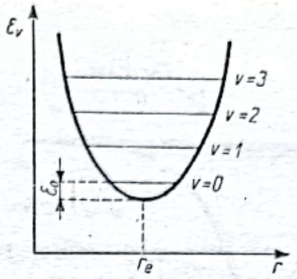


Fig. 16.4. Nivele de energie cuantificate ale oscilatorului armonic.

cu temperatura caracteristică de vibrație:

$$\theta_v = h\nu/k_B. \tag{16.43}$$

Suma din ec. (16.42) constituie o progresie geometrică descrescătoare infinită cu primul termen 1 și rația $\exp(-\theta_v/T)$. Se obține:

$$Z_v = e^{-\varepsilon_0/k_BT}\,(1 - e^{-\theta_v/T})^{1}. \tag{16.44}$$

În general, adoptînd convenția de energie a nivelului fundamental $\varepsilon_0 = 0$, se obțin relațiile:

$$\varepsilon_v = vh\nu,\ v = 0,1,2,\ldots \tag{16.45}$$

și

$$Z_v = (1 - e^{-\theta_v/T}).^{-1} \tag{16.46}$$

16.6.2. MOLECULE NELINIARE

În ceea ce privește gradele de libertate de vibrație, la *moleculele neliniare* se consideră că acestea nu diferă decît ca număr de cele de la molecula liniară. Trebuie menționat că nivelele de energie de vibrație sînt nedegenerate.

Valorile θ_v (respectiv frecvența ν) se determină din spectre *IR* de vibrație-rotație și Raman.

16.7. ROTAȚIA-VIBRAȚIA GENERALĂ

În capitolele anterioare s-a considerat așa-numitul „model intern simplu" al unei molecule (rotator rigid, oscilator armonic). Acest model devine necorespunzător la temperaturi ridicate datorită deformării centrifugale a moleculei, anarmonicității vibrației și cuplării între rotație și vibrație.

Corecția deformării centrifugale (care se reflectă în modificarea lui I) la molecule liniare se face prin includerea în energie de rotație a unor termeni superiori [97]:

$$\frac{\varepsilon_{rot}}{hc} = B_r j(j+1) - D_r j^2(j+1)^2 + \ldots, \tag{16.47}$$

unde: $B_r = h/8\pi^2 Ic$ și c viteza luminii; D_r este numită constantă centrifugală sau de deformare de rotație.

Scanned with OKEN Scanner

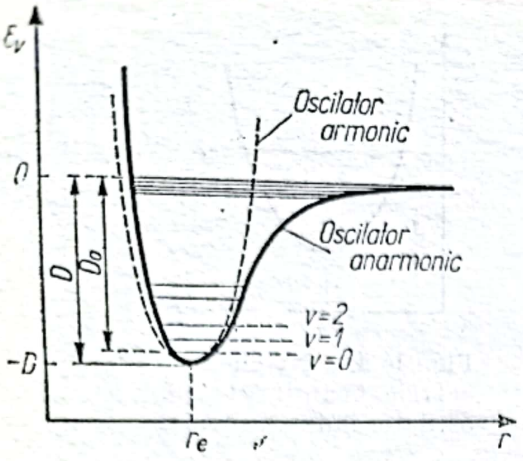


Fig. 16.5. Nivele de energie cuantificate ale oscilatorului anarmonic. Energia de disociere a moleculei.

În privința anarmonicității, figura 16.5 prezintă curba reală a energiei comparativ cu cea armonică. Pentru oscilatorul anarmonic curba energiei tinde către o valoare limită cînd r crește. Aceasta corespunde fizic disocierii moleculei în atomi separați.

Acest nivel este adoptat ca zero al energiei. La minim valoarea energiei este $-D$, care este denumită *energia totală de disociere a moleculei*. Practic acest minim nu este accesibil moleculei, care se află pe nivelul fundamental $v = 0$ și deci energia de disociere este D_0. De remarcat că erorile față de aproximarea armonică cresc pentru $r \gg r_e$, iar nivelele de energie sînt echidistante numai pentru primele numere cuantice.

În general, modelul oscilatorului armonic este necorespunzător la temperaturi ridicate (cca 3 000—4 000 K), la care o mare parte din molecule sînt excitate aflîndu-se pe nivele de energie de vibrație înalte. Corelația de anarmonicitate se exprimă (similar ec. (16.47)) [97]:

$$\frac{\varepsilon_v}{hc} = \bar{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_v\bar{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_v\bar{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \ldots \qquad (16.48)$$

în care: x_v, y_v sînt constante de anarmonicitate (în general mici);
$\bar{\nu} = \nu/c$ — numărul de undă de vibrație.

Corecția de cuplare a rotației cu vibrația, de asemenea, necesară la temparaturi ridicate, se efectuează cu expresii de același tip. Constantele de corecție se determină din date experimentale (spectroscopice).

Problema comportării reale poate fi abordată și pe altă cale, respectiv se determină nivelele de energie pentru rotație-vibrație generală, analitic, din ecuația Schrödinger.

Aceasta necesită o expresie pentru energia potențială de forma curbei reale din figura 16.5. O astfel de funcție analitică, utilizată cu bune rezultate este *potențialul* Morse:

$$\varepsilon(r) = D[e^{-2b(r-r_e)} - 2e^{-b(r-r_e)}]. \qquad (16.49)$$

Acest potențial $\varepsilon(r) \to D$, cînd $r \to r_e$ și $\varepsilon(r) \to 0$ cînd $r \to \infty$. Constanta b în *potențialul* Morse se alege pentru a se obține o formă a funcției de tipul celei armonice în vecinătatea lui r_e. Pentru obținerea valorii lui b, se dezvoltă în serie cele două exponențiale și identificînd primul termen al seriei cu energia potențială a oscilatorului armonic rezultă:

$$b = \bar{\nu}\left(\frac{2\pi^2c^2m_r}{D}\right)^{1/2}. \qquad (16.50)$$

Nivelul zero al energiei pentru o moleculă va fi conform figurii 16.5:

$$\varepsilon_0 = -D_0 = -\left(D - \frac{1}{2}h\nu\right). \qquad (16.51)$$

pentru un mol rezultă:

$$U_0 = N_A\varepsilon_0 = -N_AD_0 = -N_A\left(D - \frac{1}{2}h\nu\right). \qquad (16.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 17

GAZUL IDEAL

17.1. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZULUI IDEAL

În partea I *gazul ideal* a fost discutat din punct de vedere fenomenologic. S-au stabilit astfel o serie de relații cu deosebită utilitate practică. În acest capitol se urmărește o *tratare a gazului ideal pe baza teoriei cinetico-moleculare a materiei și a termodinamicii statistice.*

Ideile de bază ale teoriei cinetico-moleculare sînt:

— *Materia aflată în stare de agregare gazoasă* constă la *scară microscopică din particule sferice, atomi sau molecule.* Aceste particule se consideră de *masă finită*, care depinde de natura gazului, dar de *volum infinit mic* (practic mase punctiforme) în comparație cu spațiul ocupat (volumul sistemului). Se neglijează orice interacțiuni (forțe) între aceste particule.

— *Mișcarea particulelor* în spațiul disponibil sistemului este *total dezordonată* și denumită *agitație termică*. Acestei mișcări i se asociază energia cinetică a particulelor. Orice transfer de energie, către și de la sistem, conduce la o creștere, respectiv scădere a energiei cinetice a particulelor sale. Această modificare a energiei cinetice a particulelor sistemului este înregistrată macroscopic de instrumente de măsură ca o variație a temperaturii sistemului.

— *Mișcarea particulelor implică ciocniri elastice* frecvente *între ele și cu pereții sistemului.* Legile mecanicii clasice se consideră aplicabile mișcării particulelor. Această premisă este riguros valabilă pentru molecule monoatomice cu simetrie sferică.

17.1.1. LEGEA DE DISTRIBUȚIE A VITEZELOR MAXWELL-BOLTZMANN

Una din problemele fundamentale ale teoriei cinetice a gazului ideal este *distribuția vitezelor și energiei moleculelor.* Această problemă a fost abordată încă în secolul trecut de Maxwell, și independent de Boltzmann, constituindu-se ca un capitol al fizicii teoretice denumit mecanică statistică. În cele ce urmează vom folosi o tratare bazată pe *statistica* Boltzmann prezentată în cap. 14. Tratarea clasică a lui Maxwell, bazată pe elemente de calculul probabilităților, ca și cea bazată pe *ecuația* Boltzmann, sînt accesibile în alte manuale [19, 25].

Să considerăm pentru început numai translația moleculelor pe o direcție x. Deoarece această mișcare implică numai energie cinetică, aceasta poate fi exprimată prin impulsul p_x și masa m a particulei:

$$\varepsilon_x = p_x^2/2\,m. \tag{17.1}$$

Statistica Boltzmann (ec. 14.24) dă numărul mediu de molecule $\bar{N}_{x_i}$ cu energia $\varepsilon_x(\bar{N})$:

$$\frac{\bar{N}_{x_i}}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_{x_i}}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_{x_i}}}, \tag{17.2}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde degenerarea g_i s-a luat 1, iar $\beta = 1/k_B T$. Înlocuind cu impulsul, rezultă:

$$\frac{\bar{N}_{x_i}}{N} = \frac{\exp\left(-p_{x_i}^2/2mk_BT\right)}{\sum_i \exp\left(-p_{x_i}^2/2m\,k_BT\right)}. \tag{17.3}$$

Deoarece acest grad de libertate (vezi cap. 16.2) este practic bine aproximat ca fiind clasic, se poate trece la limită la ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}N_x}{N} = \frac{\exp\left(-p_x^2/2m\,k_BT\right)\mathrm{d}p_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-p_x^2/2mk_BT\right)\mathrm{d}p_x}, \tag{17.4}$$

care exprimă fracțiunea de molecule $(\mathrm{d}N_x/N)$ având impulsul cuprins între p_x și $p_x + \mathrm{d}p_x$. Considerînd integrala

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ay^2}\,\mathrm{d}y = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \tag{17.5}$$

și identificînd $a = 1/2\,mk_B\,T$, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}N_x}{N} = (2\pi mk_BT)^{-1/2} \exp\left(-p_x^2/2mk_BT\right)\mathrm{d}p_x. \tag{17.6}$$

Ecuația (17.6) poate fi exprimată utilizînd viteza unei molecule, $u_x = p_x/m$:

$$\frac{\mathrm{d}N_x}{N} = \left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right)^{-1/2} \exp\left(-mu_x^2/2k_BT\right)\mathrm{d}u_x. \tag{17.7}$$

Această ecuație constituie *legea de distribuție* Maxwell-Boltzmann pentru un grad de libertate. Ea exprimă fracțiunea de molecule $(\mathrm{d}N_x/N)$ având viteza cuprinsă între valorile u_x și $u_x + \mathrm{d}u_x$.

Pentru a obține legea de distribuție pentru cele trei grade de libertate de translație se consideră expresia energiei cinetice:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) = \frac{m}{2}\left(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2\right). \tag{17.8}$$

Distribuția similară ec. (17.4) este:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{\exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mk_BT\right]\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}{\iiint \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mk_BT\right]\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}. \tag{17.9}$$

Integrala triplă de la numitor se desface în trei integrale de forma (17.5) rezultînd:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = (2\pi mk_BT)^{-3/2} \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mk_BT\right]\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z. \tag{17.10}$$

Aceasta este *legea de distribuție a impulsurilor*, care exprimă fracțiunea de molecule $(\mathrm{d}N/N)$ având impulsuri între p_x și $p_x + \mathrm{d}p_x$, p_y și $p_y + \mathrm{d}p_y$, p_z și $p_z + \mathrm{d}p_z$.

Scanned with OKEN Scanner

Similar ec. (17.7) rezultă o *distribuție a vitezelor*:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-3/2} \exp\left[-m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)/2k_B T\right] du_x du_y du_z. \qquad (17.11)$$

Se poate obține și o *lege de distribuție utilizînd viteza rezultantă de translație a unei molecule*:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \qquad (17.12)$$

și trecînd la coordonate sferice:

$$u_x = u \sin\theta \cos\varphi; \quad u_y = u \sin\theta \sin\varphi; \quad u_z = u \cos\theta,$$

$$du_x\, du_y\, du_z = u^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, du. \qquad (17.13)$$

Ecuația distribuției devine:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-mu^2/2k_B T\right) u^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, du. \qquad (17.14)$$

Pentru a obține fracțiunea de molecule avînd viteze între valorile u și $u + du$ indiferent de direcție (θ, φ), este necesară o integrare în raport cu θ între limitele $0—\pi$ și în raport cu φ între limitele $0—2\pi$. Rezultă:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 \exp\left(-mu^2/2k_B T\right) du. \qquad (17.15)$$

Aceasta reprezintă *legea de distribuție a vitezelor* Maxwell-Boltzmann. Deoarece fracțiunea dN/N corespunde probabilității $(d\mathcal{P})$ca moleculele să aibă viteze între u și $u + du$ rezultă că distribuția vitezelor este reprezentată prin funcția de distribuție (densitate de probabilitate):

$$\rho(u) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 \exp\left(-mu^2/2k_B T\right). \qquad (17.16)$$

De menționat că $u \in (0, \infty)$. Graficul funcției poate fi trasat prin procedura cunoscută. Se observă că:

$$\lim_{u \to 0} \rho(u) = 0$$

și

$$\lim_{u \to \infty} \rho(u) = 0. \qquad (17.17)$$

Limita a doua se obține făcînd schimbarea de variabilă $u^2 = Y$ și aplicînd *regula* l'Hôspital.

Derivata funcției este (introducînd constanta C):

$$\rho'(u) = \frac{d\rho}{du} = C\left[2u \exp\left(-mu^2/2k_B T\right) - \frac{mu^3}{k_B T} \exp\left(-mu^2/2k_B T\right)\right] \qquad (17.18)$$

sau

$$\rho'(u) = Cu \exp\left(-mu^2/2k_B T\right)\left[2 - \frac{mu^2}{k_B T}\right]. \qquad (17.19)$$

Scanned with OKEN Scanner

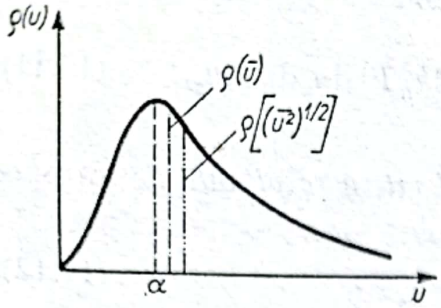


Fig. 17.1. Funcția de distribuție a vitezelor Maxwell-Boltzmann.

Derivata se anulează pentru $u = 0$, $u = \infty$ și

$$2 - \frac{mu^2}{k_B T} = 0. \tag{17.20}$$

Deoarece $\rho(u)$ este totdeauna pozitivă, aceasta constituie un maxim:

$$\alpha \equiv u_{max} = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}. \tag{17.21}$$

Graficul funcției $\rho(u)$ este schițat în figura 17.1. Funcția nu este gaussiană, fiind asimetrică. Scăderea funcției este mai lentă la dreapta maximului.

Maximul curbei corespunde în limbajul teoriei distribuțiilor vitezei celei mai probabile (α).

Funcția de distribuție a vitezelor poate fi scrisă și în forma:

$$\rho(u) = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} u^2 \, e^{-u^2/\alpha^2}. \tag{17.22}$$

17.1.1.1. Viteze medii ale moleculelor

Aplicînd formula mediei statistice definite în cap. 15 (ec. 15.10) și avînd în vedere că funcția $\rho(u)$ este normată, se obțin o serie de valori medii ale vitezei.

— *Viteza medie*, $\bar{u}$

$$\bar{u} \equiv \langle u \rangle = \int_0^\infty u\rho(u)\,du = \int_0^\infty 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^3 \exp\left(-mu^2/2k_B T\right) du. \tag{17.23}$$

Pentru a obține valoarea integralei se consideră integrala elementară:

$$\int_0^\infty y e^{-ay^2} dy = \frac{1}{2a}. \tag{17.24}$$

Derivînd după a în ambii membri ai ec. (17.24) se obține:

$$\int_0^\infty y^3 e^{-ay^2} dy = \frac{1}{2a^2}. \tag{17.25}$$

Atunci, identificînd $a = m/2k_B T$, rezultă:

$$\bar{u} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}. \tag{17.26}$$

Aceasta este expresia vitezei medii. În figura 17.1 se vede că aceasta este mai mare decît α, viteza cea mai probabilă.

— *Viteza medie pentru o singură direcție (în sens pozitiv)*, $\bar{u}_x$

$$\bar{u}_x \equiv \langle u_x \rangle = \int_0^\infty u_x \rho(u_x)\, du_x. \tag{17.27}$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd funcţia de distribuţie $\rho(u_x)$ din ec. (17.7) se obţine:

$$\bar{u}_x = \int_0^\infty \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-1/2} u_x \exp\left(-mu_x^2/2k_B T\right) \mathrm{d}u_x \tag{17.28}$$

şi

$$\bar{u}_x = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-1/2} \cdot \frac{2k_B T}{2m} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}. \tag{17.29}$$

— *Viteza medie pătratică*, $\bar{u}^2$

$$\overline{u^2} \equiv \langle u^2 \rangle = \int_0^\infty u^2 \rho(u)\, \mathrm{d}u \tag{17.30}$$

şi

$$\overline{u^2} = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^4 \exp\left(-mu^2/2k_B T\right) \mathrm{d}u. \tag{17.31}$$

Pentru calculul integralei se consideră valoarea integralei:

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-ay^2}\, \mathrm{d}y = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}. \tag{17.32}$$

Derivînd după a rezultă:

$$\int_0^\infty y^2\, \mathrm{e}^{-ay^2}\, \mathrm{d}y = \frac{1}{4a}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}. \tag{17.33}$$

Derivînd încă o dată după a:

$$\int_0^\infty y^4\, \mathrm{e}^{-ay^2}\, \mathrm{d}y = \frac{3}{8a^2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}. \tag{17.34}$$

Atunci:

$$\overline{u^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{3}{8} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} = \frac{3k_B T}{m} \tag{17.35}$$

sau

$$(\overline{u^2})^{1/2} = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{1/2}. \tag{17.36}$$

Se remarcă valoarea mai mare a acestei viteze faţă de $\bar{u}$ şi α.
Deci: $(\overline{u^2})^{1/2} > \bar{u} > \alpha$.

— *Viteza medie pătratică pentru o direcţie (în sens pozitiv)*:

$$\overline{u_x^2} = \langle u_x^2 \rangle = \int_0^\infty u_x^2 \rho(u_x)\, \mathrm{d}u_x \tag{17.37}$$

şi

$$\overline{u_x^2} = \int_0^\infty \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-1/2} u_x^2 \exp\left(-mu_x^2/2k_B T\right) \mathrm{d}u_x. \tag{17.38}$$

Aplicînd valoarea integralei din ec. (17.33) rezultă:

$$\overline{u_x^2} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-1/2} \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{m}\right) \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} = \frac{k_B T}{2m} \tag{17.39}$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$(\overline{u_x^2})^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{2m}\right)^{1/2}. \qquad (17.40)$$

De menționat că pentru viteza cea mai probabilă pentru o direcție se obține $\alpha_x = 0$, pentru $\bar{u}_x$ pentru orice sens (integrare de la $-\infty$ la ∞) valoarea 0 și corespunzător pentru $\overline{u_x^2}$, valoarea $k_B T/m$. Mediile calculate mai sus sînt redate în tabelul 17.1.

Tabelul 17.1

Viteza	*Direcția x, orice sens*	*Direcția x, sens pozitiv*	*Trei direcții*
Cea mai probabilă	0	0	$(2k_BT/m)^{1/2}$
Medie	0	$(k_BT/2\pi m)^{1/2}$	$(8k_BT/\pi m)^{1/2}$
Medie pătratică	$(k_BT/m)^{1/2}$	$(k_BT/2m)^{1/2}$	$(3k_BT/m)^{1/2}$

Se poate observa că toate vitezele sînt $\sim\sqrt{T}$ și nu depind de presiune. Funcția de distribuție este dependentă de temperatură (fig. 17.2). La creșterea temperaturii, maximul se deplasează la viteze mai mari simultan cu o aplatisare a curbei.

Raportul $k_B/m = N_A k_B/N_A\, m = R/M$ și deci ecuațiile vitezelor pot fi scrise și cu constantele R/M. De exemplu, $\alpha = (2\,RT/M)^{1/2}$.

Ordinul de mărime al vitezelor moleculelor este de sute de m/s, deci acestea sînt supersonice.

Astfel, în cazul azotului la $t = 148°C$, masa molară fiind $M_{N_2} = 28$ g/mol, rezultă valorile: $\alpha = 500$ m/s, $\bar{u} = 560$ m/s și $(\overline{u^2})^{1/2} = 612$ m/s. Pentru același gaz se pot calcula prin integrare grafică (sau integrare aproximativă folosind funcția (17.22)), distribuțiile moleculelor în diferite domenii de viteză. Rezultatele sînt redate în tabelul 17.2.

Se remarcă faptul că circa 60% din molecule au viteze în jurul valorii 500 m/s ($300 < u < 700$). Există multe molecule „calde" ($u > 1\,000$) chiar la temperatură redusă ($t = 148°C$).

Determinarea vitezelor moleculare pe cale experimentală a fost realizată prima dată în 1920 de către Stern.

Tabelul 17.2

Domeniul de viteze, m/s (N_2, 148°C)	*Procentul de molecule cu viteze în domeniu*
$0 < u < 100$	0,6
$100 < u < 300$	12
$300 < u < 500$	30
$500 < u < 700$	29
$700 < u < 1\,000$	23
$u > 1\,000$	5,4

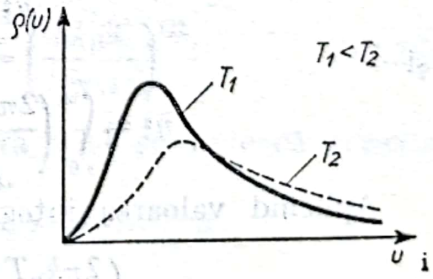


Fig. 17.2. Influența temperaturi asupra distribuției vitezelor.

Scanned with OKEN Scanner

O verificare cantitativă a distribuției maxwelliene s-a realizat cu dispozitive bazate pe o metodă propusă de Stern, asemănătoare cu *metoda lui* Fizeau pentru determinarea vitezei luminii. Detalii privind dispozitivele experimentale pot fi găsite în alte manuale [19, 25].

17.1.2. LEGEA DE DISTRIBUȚIE A ENERGIILOR

Energia unei molecule constă din *energia sa de translație, de rotație, de vibrație a atomilor constituenți, electronică și nucleară.* Primele trei forme de energie se consideră frecvent în teoria cinetică clasică a gazelor.

Utilizînd funcțiile de distribuție $\rho(u)$ și $\rho(u_x)$, ec. (17.16) și (17.7), se pot obține *legile de distribuție a energiilor de translație* efectuînd schimbările de variabile conform ecuațiilor:

$$\varepsilon = mu^2/2 \quad \text{și} \quad \varepsilon_x = mu_x^2/2,$$

$$u^2\,du = \frac{(2\varepsilon)^{1/2}}{m^{3/2}}\,d\varepsilon \quad \text{și} \quad du_x = \frac{1}{(2m)^{1/2}}\,\varepsilon_x^{-1/2}\,d\varepsilon_x.$$

Efectuînd schimbările de variabile rezultă:

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(k_B T)^{3/2}}\,\varepsilon^{1/2} \exp\,(-\varepsilon/k_B T)\,d\varepsilon, \tag{17.41}$$

care dă fracțiunea de molecule cu energie cinetică cuprinsă între valorile ε și $\varepsilon + d\varepsilon$. Funcția de distribuție este:

$$\rho(\varepsilon) = 2(\pi)^{-1/2}\,(k_B T)^{-3/2}\,\varepsilon^{1/2} \exp\,(-\varepsilon/k_B T). \tag{17.42}$$

Pentru o singură direcție se obține*:

$$\frac{dN_x}{N} = (\pi k_B T)^{-1/2} \varepsilon_x^{-1/2} \exp\,(-\varepsilon_x/k_B T)\,d\varepsilon_x \tag{17.43}$$

cu funcția de distribuție:

$$\rho(\varepsilon_x) = (\pi k_B T)^{-1/2}\,\varepsilon_x^{-1/2} \exp\,(-\varepsilon_x/k_B T). \tag{17.44}$$

De remarcat prezența *factorului exponențial* Boltzmann în ambele funcții de distribuție. Se poate arăta că cea mai simplă formă rezultă pentru *distribuția pe două grade de libertate*:

$$\rho_2(\varepsilon) = (k_B T)^{-1} \exp\,(-\varepsilon/k_B T), \tag{17.45}$$

unde:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\,m(u_x^2 + u_y^2).$$

Rezultate similare se obțin pentru *energia de rotație*, care depinde în cazul general de trei termeni pătratici. Pentru *energia de vibrație* relația repartiției energiei (la un gaz poliatomic) se obține asemănător considerînd $2s$ termeni

* Energia ε_x corespunde unui număr dublu de molecule, unele cu viteze $u_x > 0$ și altele cu $u_x < 0$.

Scanned with OKEN Scanner

pătratici [19], în care s reprezintă numărul modurilor de vibrație și este egal cu $3a-6$ pentru molecule neliniare, sau $3a-5$ pentru molecule liniare (a fiind numărul atomilor în moleculă).

17.1.2.1. Echipartiția energiei pe grade de libertate

Pe baza funcțiilor de distribuție obținute (17.42, 17.44) se pot calcula *valori medii*. Rezultă:

$$\bar{\varepsilon} \equiv \langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^\infty 2(\pi)^{-1/2}(k_B T)^{-3/2} \varepsilon^{3/2} \exp(-\varepsilon/k_B T)\, d\varepsilon. \tag{17.46}$$

Integrala poate fi rezolvată cu ajutorul funcției Γ, dar valoarea ei se poate obține mai simplu considerînd:

$$\bar{\varepsilon} = m\overline{u^2}/2 = m(3k_B T/m)/2 = \frac{3}{2} k_B T. \tag{17.47}$$

Similar *pentru un grad de libertate*:

$$\bar{\varepsilon}_x = m\overline{u_x^2}/2 = m(k_B T/m)/2 = \frac{1}{2} k_B T. \tag{17.48}$$

Tabelul 17.3

Funcția Γ

$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x}\, dx$
$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ $\Gamma(1) = 1$ $\Gamma(n+1) = \Gamma(n)$

Utilizînd funcția Γ (tabelul 17.3), integrala din ec. (17.46) poate fi rezolvată cu schimbarea de variabilă $y = \varepsilon/k_B T$. Se obține:

$$\bar{\varepsilon} = 2(\pi)^{-1/2} k_B T \int_0^\infty y^{3/2} e^{-y}\, dy. \tag{17.49}$$

Integrala obținută este $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)$. Conform relației de recurență:

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}\pi^{1/2}.$$

Rezultă:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Similar:

$$\bar{\varepsilon}_x \equiv \langle \varepsilon_x \rangle = \int_0^\infty \varepsilon_x \rho(\varepsilon_x)\, d\varepsilon_x = \pi^{-1/2} \int_0^\infty (k_B T)^{-1/2} \varepsilon_x^{1/2} \cdot \exp(-\varepsilon_x/k_B T)\, d\varepsilon_x. \tag{17.50}$$

Cu schimbare de variabilă $y = \varepsilon_x/k_B T$ se obține:

$$\bar{\varepsilon}_x = \pi^{-1/2} k_B T \int_0^\infty y^{1/2} e^{-y}\, dy = \pi^{1/2} k_B T \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} k_B T. \tag{17.51}$$

Rezultatele obținute constituie *principiul echipartiției energiei*, conform căruia *fiecărui grad de libertate îi corespunde o energie a moleculei egală cu* $k_B T/2$. Pentru trei grade de libertate rezultă $3\, k_B T/2$, iar pentru f grade de libertate $f k_B T/2$. Pentru un mol de gaz rezultă multiplicînd cu *numărul lui* Avogadro $f N_A k_B T/2$, sau $fRT/2$.

Scanned with OKEN Scanner

17.1.2.2. Numărul de molecule activate

Funcțiile de distribuție a energiei (ec. 17.42, 44, 45) pot fi utilizate și pentru *a calcula numărul de molecule activate*, adică molecule avînd energia mai mare decît o valoare dată ε^*. Cea mai simplă și mai utilizată expresie se obține pe baza $\rho_2(\varepsilon)$ (ec. 17.45):

$$\frac{1}{N}\int_0^{N^*} dN_2 = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} (k_B T)^{-1} e^{-\varepsilon/k_B T}\, d\varepsilon. \tag{17.52}$$

Rezultă:

$$N^* = N e^{-\varepsilon^*/k_B T} = N e^{-E^*/R}, \tag{17.53}$$

unde $E^* = N_A \varepsilon^*$ este energia de activare molară.

Pentru trei grade de libertate se obține utilizînd ec. (17.42):

$$\frac{1}{N}\int_0^{N^*} dN = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} 2(\pi)^{-1/2}(k_B T)^{-3/2}\varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/k_B T)\, d\varepsilon. \tag{17.54}$$

Integrala se rezolvă prin părți ca o serie infinită de forma:

$$\int_{\varepsilon^*}^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/k_B T)\, d\varepsilon = \exp(-\varepsilon^*/k_B T)\left[k_B T\sqrt{\varepsilon^*} + (k_B T)^2 \frac{1}{2}(\varepsilon^*)^{-1/2} + (k_B T)^3 \frac{1}{4}(\varepsilon^*)^{-3/2} \ldots\right]. \tag{17.55}$$

Pentru $\varepsilon^*/k_B T \gg 1$, seria se poate aproxima cu primul termen obținîndu-se:

$$\frac{N^*}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_B T)^{1/2}(\varepsilon^*)^{1/2} \exp(-\varepsilon^*/k_B T). \tag{17.56}$$

Relația (17.53) *pentru două grade de libertate are aplicații în cinetica chimică* (vezi cap. 26.2).

Exemplu. Pentru $E^* = 22\,500$ cal/mol și $N = 10^{23}$ molecule, la $T = 1\,000$ K se obține valoarea $N^* = 10^{18}$. Deci *moleculele active reprezintă un procent de* 0,001% *din numărul total de molecule.* La $T = 2\,000$ K rezultă $N^* = 10^{20{,}5}$, ceea ce arată că la o dublare a temperaturii, N^* a crescut de aproximativ 1 000 ori.

17.1.3. DRUM LIBER MEDIU. CIOCNIRI INTERMOLECULARE

Deoarece particulele care formează sistemul (atomi, molecule) se deplasează în linie dreaptă numai între două ciocniri elastice, se poate defini *drumul liber* ca distanța parcursă de o particulă între două ciocniri. Ca și viteza moleculei, această distanță este diferită pentru fiecare moleculă și se modifică pentru aceeași moleculă în timp (după fiecare ciocnire).

Trebuie deci introdusă o valoare medie numită *drum liber mediu* (mijlociu). Acesta este desigur dependent de presiune, micșorîndu-se la creșterea presiunii.

O deducere simplă a expresiei drumului liber mediu se poate face pe baza unor considerații geometrice conform figurii 17.3. Se presupune că o moleculă

Scanned with OKEN Scanner

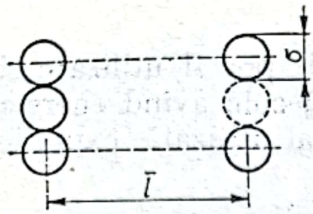


Fig. 17.3. Drumul liber mediu dintre două ciocniri succesive.

se deplasează între două ciocniri într-un cilindru (de secțiune prezentată în fig. 17.3). Moleculele de pe suprafața laterală a cilindrului se consideră imobile. Notînd cu σ diametrul molecular și cu $\bar{l}$, drumul liber mediu, rezultă volumul cilindrului:

$$v_{cil} = \pi\sigma^2\bar{l}. \tag{17.57}$$

Pentru un număr N de molecule volumul dat de ec. (17.57) trebuie multiplicat la:

$$V = N\pi\sigma^2\bar{l}. \tag{17.58}$$

Rezultă:

$$\bar{l} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N}, \tag{17.59}$$

unde factorul $\sqrt{2}$ s-a introdus pentru considerarea mișcării relative a moleculelor. Expresia drumului liber mediu se modifică în forma:

$$\bar{l} = (\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_1)^{-1}, \tag{17.60}$$

introducînd numărul de molecule din unitatea de volum, $N_1 = N/V$. Pentru gazul ideal: $N_1 = N/V = PN_A/RT$.

Exemplu. Pentru moleculele de H_2 la 600 K și 0,82 atm cunoscînd $\sigma_{H_2} = 2{,}3$ Å se obține: $\bar{l} = RT/\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 N_A P$ și $\bar{l} = 4{,}25 \cdot 10^{-5}$ cm. Dacă $P = 0{,}82 \cdot 10^{-6}$ atm, se obține $\bar{l} = 42{,}5$ cm. Deci la presiuni foarte mici (vid avansat), este posibil ca drumul liber mediu să depășească dimensiunile vasului în care se află moleculele. Domeniul presiunilor mici este denumit *domeniul* Knudsen.

Numărul de ciocniri ale unei molecule în unitatea de timp (în unitatea de volum) este dat de relația:

$$z = \bar{u}/\bar{l} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 N_1 \bar{u} \tag{17.61}$$

și se exprimă în timp^{-1}. Pentru N_2 la 1 atm și 25°C ($\sigma = 3{,}16$ Å) rezultă: $N_1 = 2{,}463 \cdot 10^{25}$ m^{-3}, $\bar{u} = 475$ m/s și $z = 5{,}18 \cdot 10^9$ s^{-1}.

Numărul total de ciocniri date de N_1 molecule de același tip în unitatea de timp și de volum este:

$$z_{total}^{(1,1)} = \frac{1}{2} N_1 z = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi\sigma^2 N_1^2 \bar{u} \tag{17.62}$$

și se exprimă în (timp · volum)$^{-1}$. Factorul 1/2 apare pentru a nu considera fiecare ciocnire de două ori. Pentru exemplul de mai sus (N_2) rezultă: $z_{total}^{(1,1)} = 6{,}376 \cdot 10^{34}$ s^{-1} · m^{-3}. Înlocuind în ec. (17.62), $N_1 = N_A P/RT$ și viteza medie, se poate pune în evidență influența temperaturii și presiunii asupra numărului de ciocniri.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de ciocniri între molecule de specii diferite în unitatea de timp și de volum este:

$$z_{total}^{(1,2)} = \pi\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 N_1^{(1)} N_1^{(2)} (\bar{u}_1^{(2)} + \bar{u}_2^2)^{1/2}, \tag{17.63}$$

unde σ_1, σ_2 sînt diametrele moleculare (de ciocnire) ale speciilor chimice (1) respectiv (2). $N_1^{(1)}$ și $N_1^{(2)}$ reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum pentru specia (1), respectiv (2). Vitezele medii $\bar{u}_1$ și $\bar{u}_2$ se referă, de asemenea, la cele două tipuri moleculare. Factorul $\sqrt{2}$ nu mai apare, deoarece viteza relativă este exprimată prin termenul $(\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2)^{1/2}$.

Utilizînd ec. (17.26) pentru vitezele medii se obține:

$$z_{total}^{(1,2)} = \pi\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 N_1^{(1)} N_1^{(2)} \left[(8RT/\pi)\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \tag{17.64}$$

sau

$$z_{total}^{(1,2)} = \sigma_{12}^2 N_1^{(1)} N_1^{(2)} \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2}, \tag{17.65}$$

unde: $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, iar M_1, M_2 sînt masele molare.

O aplicație practică a acestei relații se întîlnește în cinetica chimică (vezi cap. 26.2).

Pentru un amestec echimolar de H_2 și I_2 la 500 K și $P = 1$ atm. se obține:

$$(\sigma_{H_2} = 2{,}18\ \text{Å}, \quad \sigma_{I_2} = 3{,}76\ \text{Å})$$

$$z_{total}^{(1,2)} = 3{,}97 \cdot 10^{37}\ \text{s}^{-1}\,\text{m}^{-3}.$$

De importanță practică este fenomenul de *efuziune* a gazelor, care constă în scurgerea acestora prin orificii mici. Relația *vitezei de efuziune* se obține considerînd numărul de molecule care ciocnesc în timpul t, o suprafață A perpendiculară pe direcția $x(z_{A,t})$:

$$z_{A,t} = A\bar{u}_x t N_1. \tag{17.66}$$

Dar din ec. (17.29), $\bar{u}_x = (k_B T/2\pi m)^{1/2}$ și deci:

$$z_{A,t} = AtN_1(k_B T/2\pi m)^{1/2}. \tag{17.67}$$

Din ecuația gazului ideal, $P = Nk_B T/V = N_1 k_B T$, ceea ce conduce la expresia:

$$z_{A,t} = A \cdot t \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}. \tag{17.68}$$

Viteza de efuziune este definită prin:

$$u_{ef} = z_{A,t}/A \cdot t \tag{17.69}$$

și

$$u_{ef} = P(2\pi m k_B T)^{-1/2}. \tag{17.70}$$

Relația finală este cunoscută ca *ecuația* Herz-Knudsen.

Scanned with OKEN Scanner

17.2. CALCULUL STATISTIC AL FUNCȚIILOR TERMODINAMICE LA GAZUL IDEAL

17.2.1. CONTRIBUȚIA TRANSLAȚIEI

Calculul funcțiilor termodinamice la gaze ideale se face utilizînd relațiile din tabelul 14.3, considerînd efectul energiei de zero U_0 și expresiile funcțiilor de partiție.

Pentru translație rezultă:

$$(U - U_0)_{tr} = RT^2(\partial \ln Z_{tr}/\partial T)_{V,N} = 3RT/2. \tag{17.71}$$

În cazul entalpiei, $H = U + PV = U + RT$ și $U_0 = H_0$, ceea ce conduce la:

$$(H - H_0)_{tr} = 5\ RT/2. \tag{17.72}$$

Deoarece aceste funcții sînt independente de presiune, relațiile de mai sus se aplică și în condiții standard ($P = 1$ atm și T oarecare):

$$(U_T^\circ - U_0^\circ)_{tr} = 3\ RT/2; \quad (H_T^\circ - H_0^\circ)_{tr} = 5\ RT/2. \tag{17.73}$$

Prin derivare rezultă capacitățile calorice:

$$C_{V,tr}^\circ = 3R/2; \quad C_{P,tr}^\circ = 5\ R/2. \tag{17.74}$$

Pentru entropie aplicînd statistica *BC* se obține:

$$S_{tr} = R\left(\ln \frac{Z_{tr}}{N_A} + 1\right) + RT\left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{17.75}$$

$$S_{tr} = R \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V e}{h^3 N_A} + \frac{3}{2} R. \tag{17.76}$$

Înlocuind $m = M/N_A$ și rearanjînd, rezultă:

$$S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + R \ln \frac{(2\pi k_B)^{3/2} e}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} R. \tag{17.77}$$

Această ecuație este cunoscută sub numele de *ecuația* Sackur-Tetrode.

Considerînd $PV = RT$ și înlocuind constantele se obține:

$$S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 2{,}313, \text{ cal/mol K}. \tag{17.78}$$

Pentru condiții standard $P = 1$ atm, T oarecare:

$$S_{T,tr}^\circ = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2{,}313, \text{ cal/mol K}. \tag{17.79}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se obține ușor:

$$(F_T^\circ - U_0^\circ)_{tr} = (U_T^\circ - U_0^\circ)_{tr} - TS_{T,tr}^\circ = T\left(\frac{3}{2}R - \frac{3}{2}R\ln M - \right.$$

$$\left. - \frac{5}{2}R\ln T + 2{,}313\right), \text{ cal/mol}, \qquad (17.80)$$

care rezultă și direct din expresia din tabelul 14.3, pentru statistica *BC*. De asemenea:

$$(G_T^\circ - U_0^\circ)_{tr} = (G_T^\circ - H_0^\circ)_{tr} = (H_T^\circ - H_0^\circ)_{tr} - TS_{T,tr}^\circ =$$

$$= T\left(\frac{5}{2}R - \frac{3}{2}R\ln M - \frac{5}{2}R\ln T + 2{,}313\right), \text{ cal/mol}. \qquad (17.81)$$

Se introduce funcția de entalpie liberă (numită și funcție de energie liberă) definită:

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = R\ln\frac{Z}{N_A}, \qquad (17.82)$$

care pentru translație este:

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{tr} = \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - \frac{5}{2}R - 2{,}313, \text{ cal/mol}. \qquad (17.83)$$

În tabelul 17.4 sînt redate expresiile funcțiilor corespunzătoare translației utilizate în practică.

Tabelul 17.4

$(U_T^\circ - U_0)_{tr} = 3RT/2.$
$C_{V\,tr}^\circ = 3R/2.$
$(H_T^\circ - H_0^\circ)_{tr} = 5RT/2.$
$C_{P,tr}^0 = 5R/2.$
$S_{T,tr}^0 = \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - 2{,}313$, cal/mol K.
$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{tr} = \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - \frac{5}{2}R - 2{,}313$, cal/mol K.

17.2.2. CONTRIBUȚIA ROTAȚIEI

Similar modului în care s-au obținut funcțiile termodinamice corespunzătoare translației se pot obține *funcțiile corespunzătoare rotației*. Pentru molecule liniare (aproximarea rotator rigid) rezultă funcțiile din tabelul 17.5 utilizînd funcția de partiție (ec. 16.35) și expresii corespunzătoare statisticii *BP* (tabelul 14.3).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 17.5

$$(U_T^\circ - U_0^\circ)_{rot} = (H_T^\circ - H_0^\circ) = RT. \tag{17.84}$$

$$C_{V,rot}^\circ = C_{P,rot}^\circ = R. \tag{17.85}$$

$$S_{T,rot}^\circ = R \ln \left(\frac{T}{\sigma\theta_r}\right) + R = R \ln T + R \ln I - R \ln\sigma + 177{,}677, \text{ cal/mol K} \tag{17.86}$$

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{rot} = R \ln \left(\frac{T}{\sigma\theta_r}\right) = R \ln T + R \ln I - R \ln\sigma - 175{,}69, \text{ cal/mol K.} \tag{17.87}$$

Tabelul 17.6

$$(U_T^\circ - U_0^\circ)_{rot} = (H_T^\circ - H_0^\circ)_{rot} = 3RT/2. \tag{17.88}$$

$$C_{P,rot}^\circ = C_{V,rot}^\circ = 3\ R/2. \tag{17.89}$$

$$S_{T,rot}^\circ = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{1}{2} R \ln I_1 I_2 I_3 - R \ln\sigma + 267{,}653, \text{ cal/mol K.} \tag{17.90}$$

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{1}{2} R \ln I_1 I_2 I_3 - R \ln\sigma + 264{,}672, \text{ cal/mol K.} \tag{17.91}$$

În cazul moleculelor neliniare, utilizînd ec. (16.37) se obțin analog expresiile din tabelul 17.6.

17.2.3 CONTRIBUȚIA VIBRAȚIEI (OSCILATORUL ARMONIC)

Utilizînd *ecuația funcției de partiție de vibrație* (ec. 16.44) se obține:

$$(U_T^\circ - U_0^\circ)_v = (H_T^\circ - H_0^\circ)_v = \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}. \tag{17.92}$$

$$C_{V,v}^\circ = C_{P,v}^\circ = \frac{\partial H_T^\circ}{\partial T} = \frac{R(\theta_v/T)^2 e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} = R \cdot f_{C,E}(\theta_v/T), \tag{17.93}$$

unde $f_{C,E}(\theta_v/T)$ este *funcția lui* Einstein (referitoare la capacitatea calorică) care se găsește tabelată.

Entropia:

$$S_{T,v}^\circ = R \frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) = R f_{S,E}(\theta_v/T) \tag{17.94}$$

unde $f_{S,E}$ depinde univoc de (θ_v/T) și se poate obține din tabele. Funcția

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = R \ln (1 - e^{-\theta_v/T})^{-1}. \tag{17.95}$$

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd ca nivel zero în funcția de partiție, energia în starea de atomi separați (vezi fig. 16.5), expresia energiei interne devine:

$$(U_T^\circ - U_\circ^\circ)_v = -D + \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} + \frac{R\theta_v}{2}. \tag{17.96}$$

Notația $U_\circ^\circ$ arată un nivel de referință diferit de U_0°. Cu $U_0^\circ = 0$ se regăsește ec. (16.52). De menționat că energia de disociere, D, în ec. (17.96) este referitoare la un mol, deci este valoarea din figura 16.5 multiplicată cu *numărul lui* Avogadro, N_A (s-a folosit pentru simplitate aceeași notație).

La moleculele poliatomice (în aproximarea de oscilator armonic), expresiile funcțiilor termodinamice sînt similare celor de mai sus, considerîndu-se însă gradele de vibrație corespunzătoare (tabelul 17.7).

Tabelul 17.7

$$(U_T^\circ - U_0^\circ)_v = (H_T^\circ - H_0^\circ)_v = \sum_i R\,\theta_i/(e^{\theta_i/T} - 1)^*. \tag{17.97}$$

$$C_{V,v}^\circ = C_{P,v}^\circ = R\sum_i f_{C,E}(\theta_i/T). \tag{17.98}$$

$$S_{T,v} = \sum_i R\left[\frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_i/T})\right]. \tag{17.99}$$

$$-\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_v = \sum_i R \ln(1 - e^{-\theta_i/T})^{-1}. \tag{17.100}$$

* Pentru molecule liniare $i = 1,2, \ldots 3a - 5$, pentru molecule neliniare $i = 1,2, \ldots, 3a - 6$:

17.2.4. CONTRIBUȚIA GRADELOR DE LIBERTATE NUCLEARE ȘI ELECTRONICE

În capitolele 16.3, 16.4, s-au obținut expresii pentru funcțiile de partiție nucleară Z_n și electronică Z_e. Aceste expresii pot fi combinate cu cele ale funcțiilor termodinamice pentru statistica BP, (tabelul 14.3). De exemplu, în cazul entropiei apare o *contibuție de spin nuclear*:

$$S_{T,n}^\circ = R \ln Z_n = R \ln \prod_{j=1}^{a} (2i_j + 1), \tag{17.101}$$

unde a este numărul de atomi în moleculă. În general această contribuție nu este inclusă în calculul entropiei, deoarece în aplicațiile uzuale ea nu este implicată.*

* În reacțiile chimice se conservă numărul și tipul nucleelor, așa încît contribuția de spin nuclear se reduce în expresiile funcțiilor de reacție $\Delta^r S_T^\circ$ $\Delta^r G_T^\circ$ și a constantei de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu de aplicare a contribuției nucleare sînt stările *orto* și *para*—hidrogen cu spin nuclear simetric și antisimetric.

Pentru celelalte funcții termodinamice rezultă, aplicînd ecuațiile din tabelul 14.3:

$$(H_T^\circ - H_0^\circ) = (U_T^\circ - U_0^\circ)_n = 0, \tag{17.102}$$

$$C_{P,n}^\circ = C_{V,n}^\circ = 0, \tag{17.103}$$

$$(G_T^\circ - G_0^\circ)_n = (F_T^\circ - F_0^\circ)_n = -RT \ln Z_n. \tag{17.104}$$

Contribuția electronică este însă necesară în calculul funcțiilor termodinamice și este, de exemplu, pentru entropie:

$$S_{T,e}^\circ = R \ln g_0^{(el)}, \tag{17.105}$$

cînd intervine doar nivelul fundamental. Contribuția nivelelor superioare se calculează ușor cu relația:

$$S_{T,e}^\circ = R(\ln Z_e + Z_e'/Z_e), \tag{17.106}$$

unde $Z_e' = T\mathrm{d}Z_e/\mathrm{d}T$.

Celelalte funcții corespunzătoare contribuției electronice sînt date în tabelul 17.8.

Tabelul 17.8

$(U_T^\circ - U_0^\circ)_e = (H_T^\circ - H_0^\circ)_e = RTZ_e^\circ/Z_e.$	(17.107)
$C_{V,e}^\circ = C_{P,e}^\circ = R\,[(Z_e'' + Z_e')/Z_e - (Z_e'/Z_e)^2]^*.$	(17.108)
$S_{T,e}^\circ = R(\ln Z_e + Z_e'/Z_e).$	(17.106)
$(F_T^\circ - U_0^\circ)_e = (G_T^\circ - H_0^\circ)_e = -RT \ln Z_e.$	(17.109)

* $Z_e' = T\,\mathrm{d}Z_e/\mathrm{d}T$; $Z_e'' = T\,\mathrm{d}\,Z_e'/\mathrm{d}T$.

17.2.5. ENTROPIA GAZULUI IDEAL

Pe baza ecuațiilor stabilite în paragrafele precedente și grupate în tabelele 17.4—17.8, se poate calcula *entropia substanțelor în domeniul presiunilor și temperaturilor moderate, deci cu comportare de gaz ideal.*

Entropia astfel calculată este entropia totală:

$$S_{tot} = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_e + S_n. \tag{17.110}$$

Pentru comparație cu entropia calorimetrică termenul de spin nuclear nu se include, obținîndu-se

$$S(\textit{practică}) = S_{tot} - S_n.$$

Valoarea astfel calculată este denumită *entropie practică* și conform principiului trei, trebuie ca S *(practică)* $= S$*(calorimetrică)*.

17.2.5.1. Gaze monoatomice

În calculul *entropiei statistice (practice), la gazele monoatomice* se consideră *contribuția translației și cea electronică.* Pentru gazele la care $g_0^{el} = 1$, $Z_e = 1$ și deci entropia rezultă numai din contribuția translației.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 17.9

Gaz	He	Ar	Cd (*vapori*)	Hg (*vapori*)
M, g/mol	4,003	39,944	112,4	200,61
S°_{298}, cal/mol K (*practică*)	30,1	37,1	40,1	41,8
S°_{298}, cal/mol K (*calorimetrică*)	29,2	36,4	40,0	41,3

Aplicînd ec. (17.79) pentru condițiile standard $P = 1$ atm, $T = 298$ K, s-au obținut valorile din tabelul 17.9.

Se observă că valorile calculate statistic concordă foarte bine cu cele calculate din capacități calorice (calorimetrice).

Pentru a ilustra contribuția electronică se poate alege F, la $T = 1\,000$ K. În tabelul 16.2 sînt date primele trei nivele de energie prin numerele de undă $\bar{\nu}_i (\bar{\nu} = \varepsilon/hc)$ și degenerările g_i^{el}. Rezultă temperaturile caracteristice electronice, $\theta_i^{el} = \bar{\nu}_i hc/k_B$, de valori $\theta_0^{el} = 0$, $\theta_1^{el} = 581{,}3$, $\theta_2^{el} = 147\,200$ K. Aportul nivelului energetic ε_2^{el} este practic nul ($\theta_2^{el} \gg T$). Se obține (vezi 16.25):

$$Z_e = 4 + 2 \exp(-581{,}3/T). \tag{17.111}$$

La $T = 1\,000$ K rezultă $Z_e = 5{,}118$ și $Z'_e = 0{,}65$. Aplicînd ec. (17.106) se obține $S^\circ_{1000,e} = 3{,}5$ cal/mol K. Contribuția translației (ec. 17.79) dă $S^\circ_{1000,t} = 40{,}7$ cal/mol K, ceea ce conduce la $S^0_{1000} = S^0_{1000,t} + S^0_{1000,e} = 44{,}2$ cal/mol K. Se constată că *nu poate fi neglijată contribuția electronică.*

17.2.5.2. Gaze bi- și poliatomice

La aceste gaze trebuie considerată *contribuția translației, rotației, vibrației și electronică.* Entropia practică a gazului biatomic va fi dată la temperatura T, de expresia:

$$S_T = S_{tr} + S_{rot} + S_v + S_e. \tag{17.112}$$

Înlocuind expresiile corespunzătoare (ec. 17.79, 17.86, 17.94) se obține după rearanjare (S în cal/mol K):

$$S_T = R \ln (T^{5/2} M^{3/2} I/\sigma P) + R f_{SE}(\theta_v/T) + S^\circ_{T,e} + 175{,}293, \tag{17.113}$$

cu M, I, P în g/mol, g · cm², atm și R în cal/mol K.

Valorile funcției $f_{SE}(\theta_v/T)$ sînt redate în tabelul 17.10.

În tabelul 17.11 se dau constantele moleculare necesare pentru calculul statistic al entropiei, ale unor gaze biatomice, iar în tabelul 17.12 se compară entropiile absolute standard, S°_{298}, calculate din ec. (17.113) cu cele calorimetrice. Concordanța foarte bună îndreptățește utilizarea modelelor simplificate (rotator rigid, oscilator armonic).

Pentru hidrogen trebuie menționată necesitatea considerării stărilor *orto* și *para* [19, 60, 65].

În *cazul moleculelor poliatomice* ec. (17.112) se aplică de asemenea, dar contribuțiile rotației și respectiv vibrației vor fi date de ec. (17.90, 17.99).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 17.10

$\frac{\theta_v}{T}$	$f_{S,E}$	$\frac{\theta_v}{T}$	$f_{S,E}$	$\frac{\theta_v}{T}$	$f_{S,E}$
0,55	1,6103	1,50	0,6833	2,50	0,3092
0,60	1,5257	1,60	0,6303	3,00	0,2083
0,70	1,3769	1,70	0,5817	3,50	0,1396
0,80	1,2494	1,80	0,5371	4,00	0,0931
0,90	1,1384	1,90	0,4962	5,00	0,0407
1,00	1,0407	2,00	0,4584	6.00	0,0174
1,10	0,9536	2,10	0,4236	8,00	0,0030
1,20	0,8756	2,20	0,3916	10,00	0,0005
1,30	0,8052	2,30	0,3620		
1,40	0,7414	2,40	0,3346		

Tabelul 17.11

Caracteristici moleculare

Substanța	*Masa molară, M*, g/mol	*Moment de inerție I*, $g \cdot cm^2 \cdot 10^{40}$	*Temperatura caracteristică*, K	g_{e_0}
1_{H2}	2,0156	0,45991	6324,45	1
14_{N2}	28,006	14,0037	3394,0	1
16_{O2}	31,990	19,3465	2272,4	3
19_{F2}	37,997	31,7023	1329,2	1
35_{Cl2}	69,935	114,8518	812,61	1
Br_2 $(^*_2)$	159,82	346,1146	464,94	1
127_{J2}	253,82	749,4501	308,50	1
12_C16_O	27,995	14,4909	3131,55	1
$14_N16_O(^*_1)$	29,998	16,4165	2739,0	2
1_H19_F	20,006	1,3358	5956,83	1
1_H35_{Cl}	35,975	2,6422	4302,4	1
$1_{HBr}(^*_2)$	80,920	3,3069	3811,22	1
1_H127_J	127,92	4,2985	3320,2	1

$(^*_1)$: în stare electronică excitată: $\theta_{el} = 121{,}1$ K; $g_e = 2$.
$(^*_2)$: amestec natural izotopi (80,6% ^{79}Br și 19,4% ^{81}Br).

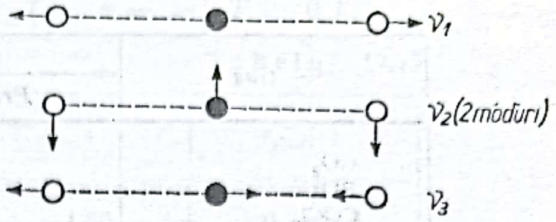
Tabelul 17.12

Entropii în condiții standard, S°_{298}, cal/mol K

Substanța	*Calcul statistic*					*Calorimetric*
	S_t	S_r	S_v	S_e	S_{total}	
H_2	28,083	2,044	0	0	30,12	29,74
N_2	35,927	9,833	0	0	45,76	45,90
HCl	36,673	7,896	0	0	44,57	44,50
Cl_2	38,655	14,014	0,515	0,12	53,30	53,38
O_2	36,324	10,475	0,009	2,182	48,89	49,06
NO	36,131	11,522	0,002	2,642	50,30	50,34

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 17.4. Moduri de vibrație în molecula de CO_2.



Astfel în cazul CO_2, moleculă liniară, numerele de undă de vibrație sînt: $\bar{\nu}_1 = 1342{,}9$, $\bar{\nu}_3 = 2349{,}3$ și $\bar{\nu}_2 = 667{,}3\ cm^{-1}$ (2 moduri de vibrație, fig. 17.4).

Distanța C—O, $r_{C-O} = 1{,}162$ Å, $g_0^e = 1$, $m = 73{,}05 \cdot 10^{-24}$ g, $\sigma = 2$.

Cu ec. (16.27) rezultă $I = 71{,}5 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$, considerînd ca centru de masă, atomul de C.

În tabelul 17.13 sînt date valorile calculate pentru entropiile fiecărei contribuții la P = 1 și T = 1 200 K. S-au aplicat ec. (17.79, 17.90, 17.99, 17.105).

Tabelul 17.13

Gaz: CO_2, $P = 1$ atm, $T = 1\,000$ K.

$\theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B = 0{,}562$ K.

$\theta_{v_1} = h c \bar{\nu}_1/k_B = 1932$ K.

$\theta_{v_2} = h c \bar{\nu}_2/k_B = 960$ K.

$\theta_{v_3} = h c \bar{\nu}_3/k_B = 3380$ K.

$Z_{tr}/N_A = (2\pi m/h^2)^{3/2}\ (k_B T)^{5/2}\ P^{-1} = 3{,}7 \cdot 10^8$,

$$S^\circ_{100,tr} = R\left[\ln \frac{Z_{tr}}{N} + \frac{5}{2}\right] = 44{,}15 \text{ cal/mol K.}$$

$Z_{rot} = T/\sigma\theta_r = 1\,067$.

$S^\circ_{100,rot} = R\,[\ln Z_{rot} + 1] = 15{,}8$ cal/mol K.

$S^\circ_{1000,v} = 6{,}7$ cal/mol K, (ec. 17.99).

$S^\circ_{1000,e} = R \ln g_0^{el} = 0$.

$S^\circ_{1000} = 66{,}65$ cal/mol K, (ec. 17.112).

Tabelul 17.14 redă o serie de valori practice și calorimetrice ale entropiei standard pentru gaze poliatomice.

Pentru moleculele mici entropia statistică este probabil mai precisă decît cea calorimetrică în majoritatea cazurilor.

La molecule mari situația este inversă, datorită complexității spectrelor moleculare și deci a dificultății obținerii de date moleculare sigure și complete.

Pentru calcule mai precise trebuie incluse corecții datorită deformării centrifugale (ec. 16.47), armonicității vibrației (ec. 16.48), cuplării rotației cu vibrația, rotației interne și stărilor mixte electronice + rotație + vibrație [28, 61].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 17.14

Gaz	S°_{298}, cal/mol K	
	Practică	*Calorimetrică*
CO_2	51,07	51,11
SO_2	59,27	59,24
$COCl_2$	67,81	67,81
NH_3	45,91	45,94
PH_3	50,37	50,35
AsH_3	53,18	53,15
CH_3Cl	55,98	55,94
CH_3Br	58,0	57,9
CH_3NO_2	65,73	65,73
C_2H_4	52,47	52,48
Ciclopropan	54,26	54,17
Benzen	64,36	64,46
Toluen	76,68	76,77

17.2.6. CAPACITATEA CALORICĂ A GAZULUI IDEAL

În cele ce urmează ne vom ocupa numai de *capacitatea calorică izocoră*, C_V, deoarece la gaze ideale, capacitatea calorică izobară, C_P, se poate calcula din C_V cu *relația lui* Mayer, $C_P - C_V = R$ (vezi ec. 3.9, *b*).

La *gazele monoatomice* trebuie considerate contribuțiile translației și electronică. Dacă funcția de partiție electronică se reduce la nivelul fundamental, $Z_e = constant$, atunci singura contribuție rămîne cea a translației, deci rezultă:

$$C_V = 3R/2 = 2{,}981 \cong 3 \text{ cal/mol K}.$$

Pentru o serie de gaze monoatomice (de exemplu He, Ar), această valoare se obține experimental la toate temperaturile. Dacă apare și contribuția electronică atunci trebuie considerată dependența de temperatură; C_v fiind dat de expresia:

$$C_V = C_{V,tr} + C_{V,e} = 3R/2 + C_{V,e}.$$

Revenind la exemplul din cap. 17.2.5. (F, 1 000 K) și utilizînd ecuația funcției de partiție electronice (17.111), se calculează (conform tabelului 17.8) la 1 000 K valorile:

$$Z_e = 5{,}118;\ Z'_e = 0{,}650;\ Z''_e + Z'_e = 0{,}378,$$

iar valoarea $C_{v,e} = 0{,}115$ cal/mol K. Atunci: $C_v = 2{,}981 + 0{,}115 = 3{,}096$.

La *gazele biatomice* se consideră contribuțiile de translație, rotație, vibrație și electronică:

$$C_V = C_{V,tr} + C_{V,rot} + C_{V,v} + C_{V,e}, \qquad (17.114)$$

$$C_V = 1{,}5\,R + R + C_{V,v} + C_{V,e}. \qquad (17.115)$$

În legătură cu calculul $C_{V,e}$ nu există elemente noi față de gazul monoatomic. Problema se reduce la calculul componentei de vibrație (ec. 17.93):

$$C_{V,v} = R f_{C,E}(\theta_v/T).$$

Scanned with OKEN Scanner

Valorile funcției Einstein $f_{C,E}(x)$, $x = h\nu/kT = \theta_v/T$

Tabelul 17.15

x	$f_{C,E}(x)$	x	$f_{C,E}(x)$
0,01	1,0000	1,90	0,7466
0,10	0,9992	2,00	0,7241
0,20	0,9967	2,20	0,6783
0,30	0,9925	2,40	0,6320
0,40	0,9868	2,60	0,5859
0,50	0,9794	2,80	0,5405
0,60	0,9705	3,00	0,4963
0,70	0,9602	4,00	0,3041
0,80	0,9463	5,00	0,1707
0,90	0,9352	6,00	0,0897
1,00	0,9207	7,00	0,0448
1,10	0,9050	8,00	0,0215
1,20	0,8882	9,00	0,0100
1,30	0,8703	10,00	0,0045
1,40	0,8515	11,00	0,0020
1,50	0,8318	12,00	0,0009
1,60	0,8114	13,00	0,0004
1,70	0,7904	14,00	0,0002
1,80	0,7687		

În tabelul 17.15 se dau valorile *funcției lui* Einstein pentru o serie de valori ale argumentului, θ_v/T. De remarcat că limitele funcției $f_{C,E}$ sînt: $0 (T \to 0)$ și 1 $(\theta_v/T \to 0)$, ceea ce concordă cu rezultatele experimentale (la gazele biatomice $C_V = 5 \div 7$ cal/mol K) cînd $C_{V,e} = 0$. În figura 17.5 s-au reprezentat datele experimentale referitoare la unele gaze biatomice și curba plină calculată cu ec. (17.93). Se observă o bună concordanță cu datele experimentale.

La *gazele poliatomice* se aplică, de asemenea, ec. (17.114).

Ceea ce diferă de gazele biatomice este numărul gradelor de libertate de rotație și vibrație. Aplicînd ec. (17.89, 17.98), pentru $C_{V,e} = 0$, se obțin relațiile:

$$C_V = 2{,}5R + R\sum_{i=1}^{3a-5} f_{C,E}(\theta_{v,i}/T), \tag{17.116}$$

$$C_V = 3R + R\sum_{i=1}^{3a-6} f_{C,E}(\theta_{v,i}/T). \tag{17.117}$$

Revenind la exemplul din capitolul 17.2.5. (CO_2, moleculă liniară), pentru cele 4 moduri de vibrație, se obțin temperaturile caracteristice de vibrație ($\theta_v = h\nu/k_B = hc\bar{\nu}/k_B$) din tabelul 17.13.

Utilizînd ec. (17.116) și tabelul 17.15 se calculează valorile C_V la diferite temperaturi. În tabelul 17.16 se compară raportul C_p/R experimental cu cel calculat statistic pentru CO_2.

Trebuie menționat că la moleculele poliatomice mai complicate, modelul simplu utilizat (rotator rigid-oscilator armonic) nu mai este suficient, fiind necesare corecții de tipurile discutate (în cap. 17.2.5).

Scanned with OKEN Scanner

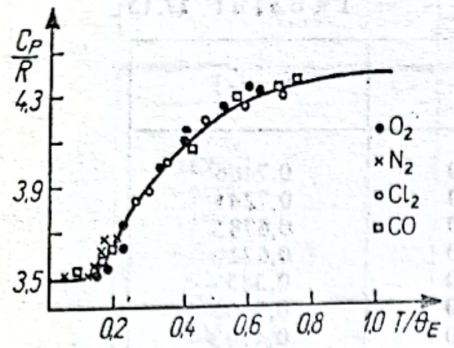


Fig. 17.5. Capacitatea calorică a unor gaze biatomice.

Tabelul 17.16

T, K	C_P/R	
	Statistic	*Experimental*
198	3,89	3,92
308	4,53	4,52
358	4,79	4,80
493	5,36	5,35
690	5,95	6,00
1054	6,60	6,50
1157	6,71	6,53

17.2.7. FUNCȚIA DE ENTALPIE LIBERĂ LA GAZE IDEALE

Utilizînd *ecuațiile funcției de entalpie liberă* corespunzătoare contribuțiilor gradelor de libertate se poate calcula funcția totală:

$$\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{tot} = \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{tr} + \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{e} + \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{r} + \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{v} + \ldots \tag{17.118}$$

La gazele monoatomice se vor considera numai contribuțiile translației și electronică. În tabelul 17.17 se dau valorile funcției de entalpie liberă la cîteva substanțe pentru trei temperaturi. Aceste funcții se utilizează împreună cu valorile $\Delta^f H_0^\circ$ (de asemenea tabelate) la calculul $\Delta^r G_T^\circ$ (vezi cap. 5.7) și deci al constantei de echilibru.

Desigur, valori mai riguroase se obțin și pentru funcția de entalpie liberă efectuînd corecții de tipul menționat în capitolul 17.2.5.

Tabelul 17.17

T, K	*Funcția* $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$, cal/mol K			
	CO_2	H_2	CO	H_2O
298	−43,555	−24,423	−40,350	−37,172
600	−49,238	−29,203	−45,222	−42,768
800	−51,895	−31,186	−47,254	−45,131

17.2.8. CALCULUL STATISTIC AL CONSTANTEI DE ECHILIBRU LA REACȚII ÎN FAZĂ GAZOASĂ

În aplicațiile termodinamicii statistice la reacții chimice este necesar să se raporteze energiile tuturor substanțelor (reactanți și produși) la același nivel zero. Astfel la *calculul constantei de echilibru* se utilizează relația termodinamică (pentru gaze ideale):

$$\Delta^r G_T^\circ = -RT \ln K_P(T),$$

Scanned with OKEN Scanner

iar

$$\Delta^r G_T^\circ = \sum_{prod} \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^\circ(T). \tag{17.119}$$

Desigur $\mu_i^\circ(T) = G_{T,i}^\circ$, iar ν_i sînt coeficienţii stoechiometrici.* Deci calculul constantei de echilibru se poate face pe baza funcţiilor entalpie liberă ale componenţilor. Folosind statistica *BC* s-a obţinut (ec. 17.82) expresia:

$$G_T^\circ = H_0^\circ - RT \ln \frac{Z}{N_A}, \tag{17.120}$$

în care funcţia de partiţie Z se va calcula pentru starea standard (la gaze $P = 1$ atm. şi T). Starea standard aleasă nu afectează decît Z_{tr}, celelalte grade de libertate (interne) nu sînt dependente de volumul (sau presiunea) sistemului. De menţionat că nu este necesară includerea contribuţiei nucleare, deoarece termenii corespunzători se reduc. Excepţie fac reacţiile ce implică stări *orto* şi *para* deja menţionate.

Introducînd ec. (17.120) în (17.119) se obţine:

$$\Delta^r G_T^\circ = \Delta^r H_0^\circ - RT \ln \frac{\prod_{prod} \left(\frac{Z_i}{N_A}\right)^{\nu_i}}{\prod_{react} \left(\frac{Z_i}{N_A}\right)^{\nu_i}}, \tag{17.121}$$

unde $\Delta^r H_0^\circ = \Delta U_0^\circ = \sum_{prod} \nu_i H_{0,i}^\circ - \sum_{react} \nu_i H_{0,i}^\circ$ reprezintă variaţia de entalpie a reacţiei la $T = 0$ K, adică atunci cînd toate moleculele sînt în starea fundamentală de vibraţie şi rotaţie. Relaţia constantei de echilibru este:

$$K_P(T) = e^{-\Delta^r H_0^\circ / RT} \frac{\prod_{prod} \left(\frac{Z_i}{N_A}\right)^{\nu_i}}{\prod_{reac} \left(\frac{Z_i}{N_A}\right)^{\nu_i}}. \tag{17.122}$$

Aceasta este expresia statistică a constantei de echilibru la o reacţie în fază gazoasă ideală.

Ecuaţia (17.122) poate fi scrisă şi în forma:

$$K_P(T) = \left(\frac{RT}{N}\right) e^{-\Delta^r H_0^\circ / RT} \frac{\prod_{prod} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}{\prod_{reac} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}. \tag{17.123}$$

Separînd termenul RT din funcţia de partiţie prin relaţia

$$Z_i = RT\, Z_i^\circ, \tag{17.124}$$

pentru $P = 1$ atm.

* În acest capitol prin ν_i se notează coeficienţii stoechiometrici, care nu trebuie confundaţi cu frecvenţele de vibraţie (în locul acestora se utilizează numerele de undă $\bar{\nu}_i$).

Scanned with OKEN Scanner

Deci, în expresia lui Z_i°, funcțiile de partiție interne nu se modifică, dar Z_{tr} nu mai conține volumul:

$$Z^\circ = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} Z_{int}. \tag{17.125}$$

Pe baza ec. (17.123) și a unor relații de legătură se pot stabili expresii pentru alte constante de echilibru. Astfel pentru K_c folosind relația de legătură $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$ (vezi ec. 12.33), se obține:

$$K_c = (N_A)^{-\Delta\nu}\, e^{-\Delta_r H_0^\circ/RT}\, \frac{\prod\limits_{prod} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}{\prod\limits_{reac} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}. \tag{17.126}$$

În cinetica chimică (vezi cap. 26.3.1) se utilizează o constantă de echilibru exprimată prin numărul de molecule din unitatea de volum, K_{N_1}. Pe baza relației de legătură $K_c = K_{N_1}(N_A)^{-\Delta\nu}$, se obține:

$$K_{N_1} = e^{-\Delta_r H_0^\circ/RT}\, \frac{\prod\limits_{prod} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}{\prod\limits_{reac} (Z_i^\circ)^{\nu_i}}. \tag{17.127}$$

Ecuația (17.122) permite calculul constantei de echilibru din funcțiile de partiție ale speciilor participante (molecule, atomi sau ioni) și entalpia de reacție standard la $T = 0$ K.

Entalpia $\Delta^r H_0^\circ$ poate fi calculată din *legea lui* Kirchhoff dacă se cunosc $C_{P,i}$ ca funcții de temperatură pînă la $T = 0$ K, din funcții de partiție utilizînd expresiile $H_T^\circ - H_0^\circ$ și din energii de disociere $D_{0,i}$.

Energia de disociere $D_{0,i}$ a unei molecule se poate utiliza în calculul $\Delta^r H_0^\circ$ deoarece ca nivel arbitrar de zero se alege convențional, energia atomilor constituenți ai moleculei disociate ($r \to \infty$, vezi fig. 16.5). La o reacție de disociere, rezultă identitatea $D_0 \equiv \Delta^r H_0^\circ$.

Energiile de disociere se obțin din măsurători spectroscopice, iar pentru moleculele obișnuite se găsesc tabelate [105].

Pentru o reacție oarecare se obține utilizînd ec. (16.52):

$$\Delta^r H_0^\circ \equiv \Delta^r U_0^\circ = -N_A\left[\sum_{prod}\nu_i D_{0,i} - \sum_{reac}\nu_i D_{0,i}\right] = -N_A\left[\sum_{prod}\nu_i\left(D_i - \frac{1}{2}hc\bar{\nu}_i\right) - \right.$$
$$\left. - \sum_{reac}\nu_i\left(D_i - \frac{1}{2}hc\bar{\nu}_i\right)\right]. \tag{17.128}$$

În ec. (17.128) energiile $D_{0,i}$ și D_i se referă la o moleculă. Dacă se folosesc valorile pentru un mol, N_A va multiplica doar termenii $hc\bar{\nu}_i/2$.

Exemplul 1.

$$Na_2(g,\ ^1\Sigma g) \rightleftharpoons 2\ Na\ (g,\ ^2S_{1/2}),$$

la care s-au specificat stările electronice fundamentale.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc $\bar{\nu}_{Na_2} = 159{,}23\ cm^{-1}$ (în aproximarea de oscilator armonic), $\gamma = 3{,}078 \cdot 10^{-8}$ cm și $\Delta^r H_0^\circ = 17{,}5$ kcal [95].

Funcțiile de partiție sînt:

$$Z_{Na} = Z_{tr} \cdot Z_{el} = 2\left(\frac{2\pi\, m_{Na} k_B T}{h^2}\right) \cdot \frac{RT}{P},$$

$$Z_{Na_2} = Z_{tr} \cdot Z_{el} \cdot Z_{rot} \cdot Z_v = \left(\frac{2\pi\, 2m_{Na} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P} \frac{T}{2\theta_{rot}} \left(1 - e^{-\theta_v/T}\right)^{-1}.$$

Pentru $P = 1$ atm și din $RT = k_B N_A T$ rezultă constanta de echilibru:

$$K_P(T) = k_B T\, e^{-\Delta^r H_0^\circ/RT} \left(\frac{4}{2^{3/2}}\right) \frac{2\theta_{rot}}{T} \left(1 - e^{-\theta_v/T}\right) \left(\frac{2\pi m_{Na} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Momentul de inerție I, este:

$$I = m_r\, r^2 = \frac{1}{2} m_{Na}\, r^2 = \frac{1}{2} \frac{22{,}911\ g/mol}{6{,}025 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}} \cdot (3{,}078 \cdot 10^{-8})^2\ cm^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-38}\ g \cdot cm^2,$$

iar

$$\theta_{rot} = h^2/8\pi^2 I k_B = (6{,}625 \cdot 10^{-27}\ erg.s)^2/8\pi^2 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-38} g \cdot cm^2\ 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ erg\ K^{-1} = 0{,}224\ K.$$

$$\theta_v\ \ h c\bar{\nu}/k_B = (6{,}625 \cdot 10^{-27} erg \cdot s)\ (2{,}998 \cdot 10^{10}\ cm/s)\ 159{,}23\ cm^{-1}/1{,}38 \cdot 10^{-16}\ erg\ K^{-1}\ 229{,}1\ K.$$

Se obține la $T = 1\,000$ K valoarea $K_p\,(T) = 3{,}036$.

Exemplul 2. Reacția de disociere a HI în fază gazoasă:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

Expresia constantei de echilibru (ec. 17.122) devine:

$$K_P\,(T) = \frac{g_0^{el}{}_{H_2}\, g_{0,I_2}^{el}}{(g_{0HI}^{el})^2} \left(\frac{M_{H_2} M_{I_2}}{M_{HI}^2}\right)^{3/2} \frac{\sigma^2_{HI}}{\sigma_{A_2}\sigma_{I_2}} \cdot \frac{I_{H_2} I_{I_2}}{I_{HI}^2} \cdot$$

$$\cdot \frac{(1 - e^{-h\bar{\nu}_{HI} c/k_B T})^2}{(1 - e^{-h\bar{\nu}_{H2} c/k_B T})(1 - e^{-h\bar{\nu}_{I_2} c/k_B T})}\ e - \Delta^r H_o^\circ RT. \qquad (17.128)$$

În tabelul 17.18 sînt date valorile mărimilor moleculare necesare calculului. Se cunoaște $\Delta^r H_o^\circ = 2\,940$ kcal. La $T = 721$ K se obține $K_P\,(721) = 2{,}93 \cdot 10^{-3}$. Se obține un grad de disociere 0,098.

Tabelul 17.18

Mărimi	H_2	I_2	HI
g_0^{el}	1	1	1
$I \cdot 10^{40}$, g · cm²	0,467	742	4,309
σ	2	2	1
$\bar{\nu}c \cdot 10^{-12}$, s⁻¹	132,3	6,41	68,13

Scanned with OKEN Scanner

O aplicare practică importantă a calculului statistic al constantei de echilibru se întîlnește la reacțiile de schimb izotopic. Reacții de acest tip sînt:

$$^{16}O_2 + {}^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{16}O - {}^{18}O$$

$$D_2 + 2HCl \rightleftharpoons H_2 + 2DCl$$

$$H_2{}^{16}O + D_2{}^{18}O \rightleftharpoons D_2{}^{18}O + H_2{}^{18}O$$

Datele necesare pentru calculul constantei de echilibru sînt numerele de simetrie și frecvențele fundamentale de vibrație ale moleculelor izotopice. Deoarece reacțiile de schimb izotopic au întotdeauna $\Delta\nu = 0$, iar structura electronică a unui atom nu se schimbă la modificarea numărului de masă (la izotopi, D_i sînt identice), rezultă din ec. (17.128):

$$\Delta^r H_0^\circ \equiv \Delta U_0^\circ = \frac{N_A hc}{2}\left(\sum_{prod} \nu_i \bar{\nu}_i - \sum_{reac} \nu_i \bar{\nu}_i\right) = \frac{N_A hc}{2}\,\Delta^r\bar{\nu}, \qquad (17.129)$$

unde prin $\Delta^r\bar{\nu}$ s-a notat termenul din paranteze.

Aplicînd ec. (17.122) se obține pentru constanta de echilibru

$$K_p(T) = e^{-hc\Delta^r\bar{\nu}/2k_BT}\,\frac{\prod\limits_{prod} Z_i^{\nu_i}}{\prod\limits_{reac} Z_i^{\nu_i}} \qquad (17.130)$$

Să considerăm aplicarea ec. (17.130) la reacția:

$$2H^{35}Cl + {}^{37}Cl_2 \rightleftharpoons 2H^{37}Cl + {}^{35}Cl_2$$

Rezultă:

$$K_p(T) = e^{-hc[2\bar{\nu}_{H^{37}Cl} + \bar{\nu}_{35Cl_2} - 2\bar{\nu}_{H^{35}Cl} - \bar{\nu}^{37}{}_{Cl_2}]/2k_BT} \cdot \left(\frac{Z_{H^{37}Cl}}{Z_{H^{35}Cl}}\right)^2 \frac{Z_{35Cl_2}}{Z_{37Cl_2}} \qquad (17.131)$$

De remarcat că în expresia constantei de echilibru apar rapoarte de forma Z_2/Z_1 (ridicate la puteri corespunzînd stoechiometriei), în care indicii 1 și 2 se referă la izotopul ușor și respectiv greu. Atunci:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \left(\frac{Z_{2,tr}}{Z_{1,tr}}\right)\left(\frac{Z_{2,rot}}{Z_{1,rot}}\right)\left(\frac{Z_{2,v}}{Z_{1,v}}\right) \qquad (17.132)$$

Se obține:

$$\frac{Z_{2,tr}}{Z_{1,tr}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2}, \qquad (17.133)$$

$$\frac{Z_{2,rot.}}{Z_{1,rot.}} = \frac{I_2}{I_1}\cdot\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \text{(la molecule liniare)}. \qquad (17.134)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{Z_{2;\,rot}}{Z_{1;\,rot}} = \left(\frac{I_{21}I_{22}I_{23}}{I_{11}I_{12}I_{13}}\right)^{1/2} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \text{ (la molecule neliniare).} \qquad (17.135)$$

$$\frac{Z_{2,v}}{Z_{1,v}} = \frac{\prod_i (1 - e^{-hc\bar{\nu}_{i1}/k_BT})}{\prod_i (e^{-hc\bar{\nu}_{i2}/k_BT})} \qquad (17.136)$$

Utilizînd regula produsului introdusă de Urey (pe baza *regulii* Teller-Redlich [19]), relațiile (17.132÷17.136) se simplifică, nefiind necesară cunoașterea momentelor de inerție. Astfel, definind $u_i = hc\bar{\nu}_i/k_BT$, *regula produsului* a lui Urey este:

$$\prod_i \frac{u_{i2}}{u_{i1}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2}\left(\frac{I_{21}I_{22}I_{23}}{I_{11}I_{12}I_{13}}\right)^{1/2}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2}, \qquad (17.137)$$

unde m_1 și m_2 sînt masele atomice ale izotopilor, iar n numărul de atomi de element izotopic schimbați în reacție (între perechea 1, 2).

Pentru o moleculă biatomică regula produsului devine

$$\frac{u_2}{u_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2}\left(\frac{I_2}{I_1}\right)^{1/2}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2}. \qquad (17.138)$$

Combinînd ec. (17.132, 133, 136, 138) rezultă:

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{Z_2}{Z_1}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{u_{i2}}{u_{i1}}\left(\frac{1 - e^{-u_{i1}}}{1 - e^{-u_{i2}}}\right) \qquad (17.139)$$

Ec. (17.139) arată că pentru calculul constantei de echilibru la o reacție de schimb izotopic sînt necesare numai numere de simetrie și frecvențele fundamentale de vibrație.

Valorile raportului f_2/f_1 au fost tabelate pentru un număr mare de izotopi.

Ecuația constantei de echilibru (17.131) devine ($n = 1$ pentru HCl și $n = 2$ pentru Cl_2):

$$K_p(T) = e^{-hc[2\bar{\nu}_{H^{37}Cl} + \bar{\nu}_{^{35}Cl_2} - 2\bar{\nu}_{H^{35}Cl} - \bar{\nu}_{^{37}Cl_2}]/k_BT} \times$$
$$\times \left(\frac{f_{H^{37}Cl}}{f_{H^{35}Cl}}\right)^2\left(\frac{f^{37}_{Cl_2}}{f^{37}_{Cl_2}}\right). \qquad (17.140)$$

Numerele de undă sînt:

$$\bar{\nu}_{^{35}Cl_2} = 565\ cm^{-1};\ \bar{\nu}_{^{37}Cl_2} = 549\ cm^{-1};\ \bar{\nu}_{H^{35}Cl} = 2\,989\ cm^{-1};$$

$$\bar{\nu}_{H^{37}Cl} = 2\,988\ cm^{-1}.$$

La 298 K se obține $K_p = 0{,}996$.

Scanned with OKEN Scanner

GAZUL REAL. FORȚE INTERMOLECULARE

Tratarea gazelor (în cap. 17) s-a făcut pe baza presupunerii că moleculele din care acestea sînt formate nu prezintă interacțiuni între ele. Aceste sisteme au fost denumite gaze ideale, iar datorită lipsei interacțiunilor între particulele din care sînt constituite se denumesc și sisteme cu particule independente.

Experiența arată că în numeroase situații comportarea gazelor se îndepărtează de la cea denumită „ideală", folosindu-se pentru aceste cazuri denumirea de *gaz real*.

Tratarea fenomenologică a gazului real s-a prezentat în capitolul 6. În acest capitol se va introduce o *tratare a gazului real pe baze structurale*. Ideea de bază este aceea a existenței *interacțiunilor* (materializate prin forțe de interacție) *între moleculele din care un gaz este format la scară microscopică*. Corespunzător acestor forțe se introduce *energia potențială*, sau pe scurt *potențialul forțelor de interacție*. În general aceste forțe sînt denumite *forțe intermoleculare*. Ele sînt de două tipuri: *atractive și repulsive*. Forțele de atracție intermoleculare sînt adesea denumite *forțe* van der Waals deoarece acesta le-a considerat pentru prima dată în ecuația de stare (vezi cap. 6.1).

Este în general clară ideea că între molecule polare (dipoli) se vor manifesta forțe electrostatice coulombiene. De asemenea este ușor de înțeles o interacție între o moleculă polară (de exemplu un dipol) și una nepolară, pe baza inducerii în aceasta din urmă a unui dipol. Mai dificilă este de explicat interacția între molecule nepolare, dar și pentru această situație există o teorie satisfăcătoare.

18.1. FORȚE INTERMOLECULARE

După natura particulelor (moleculelor) în special a polarității acestora și după modul în care acestea dau interacții se consideră următoarele tipuri de forțe intermoleculare:

(*a*) forțe coulombiene între ioni;
(*b*) forțe între dipoli (quadrupoli) permanenți (efecte de orientare);
(*c*) forțe între un dipol permanent și un dipol indus (forțe de inducție);
(*d*) forțe între molecule nepolare (forțe de dispersie);
(*e*) forțe metalice;
(*f*) forțe covalente;
(*g*) forțe repulsive.

Dintre acestea vom trata în continuare mai detaliat forțele de tip (*b*), (*c*), (*d*) și (*g*). Forțele de tip (*a*) vor fi considerate la starea solidă (cap. 19).

Deoarece forțele intermoleculare sînt de origine electrică reamintim mai întîi *legea lui* Coulomb:

$$f = \frac{q_1 q_2}{r^2}, \qquad (18.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

care exprimă forța de interacțiune între două sarcini electrice q_1 și q_2, r fiind distanța între sarcini, iar constanta dielectrică pentru vid este 1. Acestei forțe îi corespunde potențialul

$$\varepsilon(r) = \frac{q_1 q_2}{r}, \tag{18.2}$$

pentru constanta dielectrică egală cu 1.

18.1.1. INTERACȚIUNI DIPOL-DIPOL (EFECTE DE ORIENTARE)

Energia de interacțiune (potențială) între doi dipoli (cu momentele de dipol μ_i) permanenți depinde de orientarea lor relativă. Aplicarea directă a *legii lui* Coulomb conduce la relația:

$$\varepsilon(r) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}[2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)], \tag{18.3}$$

unde θ și φ sînt coordonate polare care dau orientărilor dipolilor cu momentele de dipol μ_1 și μ_2 aflați la o distanță r, unul de altul (axa polară fiind linia centrelor). Relații similare pentru interacțiuni ion-dipol, ion-quadrupol, dipol-quadrupol și quadrupol-quadrupol au fost de asemenea obținute. În orientarea cea mai favorabilă, paralelă la linia care-i unește ec. (18.3) devine:

$$\varepsilon(r) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}. \tag{18.4}$$

Agitația termică interferă cu aceste efecte de orientare, forțele de atracție dispărînd la temperaturi suficient de mari. La temperaturi intermediare orientările atractive sînt statistic preferate. Keesom (1921), folosind o *statistică* Boltzmann, a calculat o valoare medie a energiei potențiale, considerînd r constant și mediind peste toate unghiurile posibile:

$$\varepsilon(r) = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T r^6}. \tag{18.5}$$

După cum se observă această energie medie este dependentă de temperatură.

În cazul fazelor condensate, rotația liberă a moleculelor este împiedicată și deci *statistica* simplă Boltzmann nu mai este aplicabilă (în consecință nici ec. 18.5). Astfel, legăturii de hidrogen, rezultată din interacțiunea dipolilor, nu i se poate aplica ec. (18.5) [70].

18.1.2. FORȚE DE INDUCȚIE

În cazul cînd o particulă cu sarcină electrică (de exemplu un ion sau un dipol) *interacționează cu o moleculă neutră*, prima poate *induce un dipol* în cea de a doua datorită *polarizabilității* α_2 a acesteia din urmă. Forța rezultantă este totdeauna atractivă, energie potențială medie fiind:

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{r^6}(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2).$$

Scanned with OKEN Scanner

18.1.3. FORȚE DE DISPERSIE

Existența forțelor de interacție între molecule nepolare a putut fi explicată numai pe baza teoriei mecanice cuantice. F. London (1930) a dat primul o teorie satisfăcătoare a *forțelor de dispersie*. Ideea sa constă în esență din faptul că mișcarea (deci configurația) electronilor și nucleelor într-o moleculă conduce la apariția unui dipol temporar (sau instantaneu). Acest dipol care variază în timp foarte rapid (nici o direcție nefiind preferată) produce prin inducție un dipol în altă moleculă. Dipolul indus interacționează cu dipolul care l-a produs, conducînd la apariția forțelor de dispersie între cele două molecule. Dezvoltînd această idee pe baza mecanicii cuantice, London a obținut ecuația:

$$\varepsilon(r) = -\frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2r^6} \frac{h\nu_{01} \cdot h\nu_{02}}{h\nu_{01} + h\nu_{02}}, \tag{18.7}$$

unde frecvențele ν_{01}, ν_{02} corespund stării neperturbate a moleculelor, respectiv „energiei zero".

Perturbarea mișcării electronice de către altă moleculă este corelată cu perturbarea similară produsă de lumina de diferite energii (frecvențe) prin formula dispersiei luminii (variația indicelui de refracție n cu frecvența ν în gaze):

$$n - 1 = \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2}. \tag{18.8}$$

C fiind o constantă. De aici provine și numele de *efect (forțe) de dispersie*.

Valorile energiei $h\nu_0$, pot fi calculate pentru diferite substanțe pe baza măsurătorilor de indice de refracție.

În general $h\nu_0$ este aproximativ egală cu potențialul de ionizare I și ec. (18.7) poate fi scrisă*:

$$\varepsilon(r) = -\frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \tag{18.9}$$

Dacă cele două molecule sînt ale aceleiași specii ec. (18.9) devine:

$$\varepsilon(r) = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6} = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}. \tag{18.10}$$

Este de menținut că efectul de dispersie este aproximativ aditiv și independent de temperatură.

Mărimea relativă a diferitelor efecte intermoleculare este redată în tabelul 18.1, pentru cîteva substanțe.

Se observă că *efectul de inducție este practic neglijabil*, iar *forțele de dispersie sînt mai importante decît cele de orientare* cu excepțiile NH_3 și H_2O *care au momente de dipol mari* (efective prin puterea a patra în relații).

---

* Potențialul de ionizare este în general exprimat în volți (I_v), mărimea I fiind $I = h\nu_0 = I_v \cdot e^-$, unde e^- este sarcina electronului (de exemplu în coulombi).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 18.1

Specia	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$h\nu_0$, eV	*Orientare* εr^6, erg · cm^6	*Inducție* 10^{60}	*Dispersie*
CO	0,12	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5
HI	0,38	5,4	12	0,35	1,68	382
HBr	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105
NH_3	1,5	2,21	16	84	10	93
H_2O	1,84	1,48	18	190	10	47

18.1.4. FORȚE REPULSIVE

La distanțe mici între molecule apar *forțe de repulsie* și respectiv un *potențial repulsiv* care crește rapid cu micșorarea distanței r. Acest efect a fost calculat pentru hidrogen de către H e i t l e r și L o n d o n (1927) și pentru He, de S l a t e r (1928). Energia potențială de repulsie poate fi exprimată aproximativ cu relația:

$$\varepsilon(r) = j\, e^{-c\,r}, \tag{18.11}$$

unde j și c sînt constante.

Se obișnuiește de asemenea să se exprime potențialul repulsiv prin relația sugerată prima dată de M i e (1903):

$$\varepsilon(r) = j/r^n, \tag{18.12}$$

în care j și n sînt constante. De obicei $n = 12$.

18.1.5. POTENȚIALE INTERMOLECULARE EMPIRICE

Deoarece relațiile pentru potențialul de interacție discutate mai sus sînt aproximative și limitate la sisteme simple, este preferabil să se introducă *potențiale intermoleculare empirice*, care în urma aplicațiilor s-au dovedit deosebit de utile.

În figura 18.1 sînt prezentate o serie de potențiale (dependența $\varepsilon(r)$) utilizate frecvent. Le vom prezenta pe scurt, insistînd mai mult asupra potențialului cel mai des folosit, potențialul L e n n a r d - J o n e s :

a) *Potențialul „sferelor rigide"*

$$\varepsilon(r) = \infty; \quad r \leqslant r_0, \qquad \varepsilon(r) = 0; \quad r > r_0, \tag{18.13}$$

în care r_0 este diametrul sferelor rigide (cu care sînt asimilate moleculele).

Acest model este *utilizat frecvent pentru calcule orientative, fiind extrem de simplu*. El redă foarte aproximativ forțele de repulsie dintre molecule, considerînd volumul propriu al acestora.

Scanned with OKEN Scanner

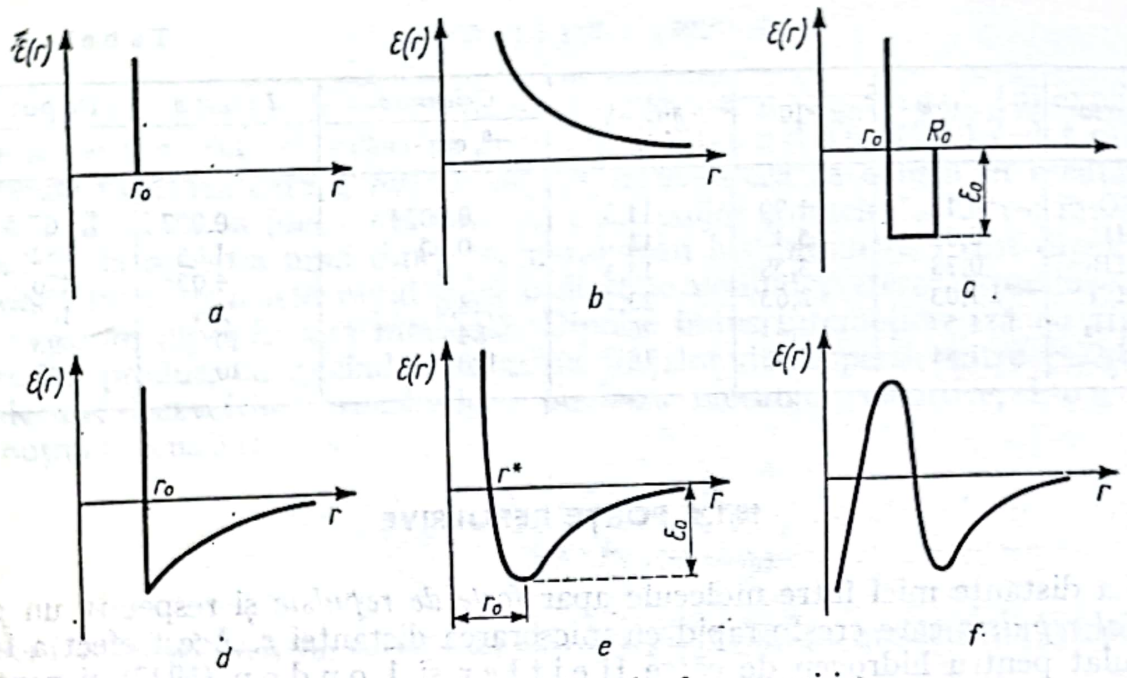


Fig. 18.1. Potențiale intermoleculare empirice.

b) Potențialul centrilor de repulsie

$$\varepsilon(r) = d\, r^{-\delta}, \tag{18.14}$$

în care: d și δ sînt constante; δ este denumit indice de repulsie și are valori cuprinse între 9—15 pentru cele mai multe molecule. Este *utilizat în calcule orientative cînd este necesară o funcție diferențiabilă.*

c) Potențialul groapă dreptunghiulară

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= \infty; & r &< r_0, \\ \varepsilon(r) &= -\varepsilon_0; & r_0 &< r < R_0, \\ \varepsilon(r) &= 0; & r &> R_0. \end{aligned} \tag{18.15}$$

Acest potențial consideră atracția între molecule, care se extinde de la valoarea r_0 (diametrul moleculei considerată sferă rigidă) pînă la valoarea R_0. Potențialul de atracție este de valoare ε_0. Este *utilizat pentru calcule orientative și pentru molecule complexe.*

d) Potențialul Sutherland

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= \infty; & r &< r_0, \\ \varepsilon(r) &= -c\, r^{-\gamma}; & r &> r_0. \end{aligned} \tag{18.16}$$

Acest potențial reprezintă moleculele ca sfere rigide de diametru r_0 care se atrag după o lege determinată de constantele c și γ. Modelul este considerat satisfăcător și *are avantajul simplității.*

e) Potențialul Lennard-Jones

Acest potențial este foarte mult utilizat. A fost propus de Lennard-Jones (1926) combinîndu-se potențialele (18.10, 18.12)

$$\varepsilon(r) = j/r^n - k/r^6, \tag{18.17}$$

cu $n = 12$. În domeniul repulsiei curba crește rapid.

Ec. (18.17) se transformă uzual într-o formă „redusă", ε avînd un minim pentru $d\varepsilon/dr = 0$ de coordonate r_0 și ε_0:

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = -\frac{nj}{r^{n+1}} + \frac{6k}{r^7} = 0.$$

Rezultă:

$$r_0^{n-6} = \frac{nj}{6k}, \tag{18.18}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{j}{r_0^n} - \frac{k}{r_0^6} = -(n-6)\left(\frac{6^6 k^n}{n^n j^6}\right)^{\frac{1}{n-6}}. \tag{18.19}$$

Ec. (18.17) devine:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0\left[\frac{n}{n-6}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - \frac{6}{n-6}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right]. \tag{18.20}$$

Dacă moleculele se apropie la distanțe $r < r_0$, potențialul crește și devine zero la r^*. Distanța r^* poate fi considerată un diametru efectiv de ciocnire pentru molecule lente. Din ec. (18.17) pentru $\varepsilon(r) = 0$ se obține:

$$r^* = r_0\left(\frac{6}{n}\right)^{\frac{1}{n-6}} \tag{18.21}$$

și

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0'\left[\frac{6}{n-6}\left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{n}{n-6}}\left(\frac{r^*}{r}\right)^n - \frac{n}{n-6}\left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}}\left(\frac{r^*}{r}\right)^6\right], \tag{18.22}$$

unde mărimea $\varepsilon_0' = -\varepsilon_0$ este pozitivă. Pentru $n = 12$ rezultă:

$$r_0^6 = 2j/k, \tag{18.23}$$

$$\varepsilon_0' = -\varepsilon_0 = k^2/4j, \tag{18.24}$$

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0\left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}\right], \tag{18.25}$$

$$r^* = \sqrt[6]{1/2}\, r_0 = 0{,}8909\, r_0 \tag{18.26}$$

și

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0'\left[\left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r^*}{r}\right)^6\right]. \tag{18.27}$$

f) Potențialul Bckkingham

$$\varepsilon(r) = b\, e^{-ar} - cr^{-6} - c'r^{-8}. \tag{18.28}$$

Acest model include interacții dipol indus-dipol indus și dipol indus-qaudrupol indus, repulsia fiind redată prin termenul exponențial. Modelul este mai perfecționat, dar prezintă dificultăți mai mari în aplicațiile numerice.

Există și modele mai complicate în care apar ca variabile și unghiuri (corespunzînd orientărilor dipolilor). Dintre acestea citățm *potențialul* Kihara, *potențialul* Keesom și *potențialul* Stockmayer [72].

Scanned with OKEN Scanner

18.2. INTEGRALA DE CONFIGURAȚIE

Sistemele în care între particule apar forțe de interacție (și corespunzător potențiale) sînt denumite în mecanica statistică sisteme de particule dependente. Tratarea acestor sisteme se poate face numai în cadrul termodinamicii statistice a ansamblelor, folosind funcția de partiție a sistemului (ec. 15.31).

Considerînd factorizarea funcției de partiție a sistemului pe grade de libertate de translație și interne:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{tr}\,\mathcal{Z}_{int}, \tag{18.29}$$

partea datorată gradelor de libertate interne nu prezintă elemente noi față de situația discutată la gaze ideale.

Modificarea importantă apare în funcția de partiție de translație, care trebuie să includă și efectul forțelor de interacție între molecule.

Cu excepția cazului temperaturilor scăzute, se poate utiliza funcția de partiție clasică definită prin ansamblul canonic (cap. 15.5.2):

$$\mathcal{Z}_{tr} = \int_{\Gamma} e^{-\beta H}\, d\Gamma = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int_{v} e^{-\beta H}\, dp\, dq, \tag{18.30}$$

integrarea fiind de la $-\infty$ la $+\infty$ pentru impulsuri și peste volumul geometric al sistemului pentru coordonate.

În expresia funcției de partiție hamiltonianul nu mai este doar o energie cinetică de translație a tuturor particulelor sistemului, ci el include și energia potențială de interacție. Expresia lui H devine:

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i + U(q), \tag{18.31}$$

în care $U(q)$ este energia potențială a sistemului de N molecule, o funcție de $3N$ coordonate. Dacă se înlocuiește $H(p, q)$ în ecuația (18.30) se poate face integrarea peste impulsuri*, care sînt independente, dar nu și peste coordonate, $U(q)$ nefiind cunoscută.

Atunci:

$$\mathcal{Z}_{tr} = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N \int_{q} e^{-\beta U(q)} dq. \tag{18.32}$$

Integrala după coordonate este denumită *integrala de configurație*:

$$\mathcal{Z}_U = \int_{q} e^{-\beta U(q)} dq. \tag{18.33}$$

Funcția de partiție devine:

$$\mathcal{Z}_{tr} = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N \cdot \mathcal{Z}_U. \tag{18.34}$$

Expresia din paranteză este *funcția de partiție moleculară pentru translație* (vezi cap. 16.2), din care lipsește volumul. Pentru un gaz ideal $U(q) = 0$

* Pentru integrarea peste impulsuri vezi cap. 16.2.

Scanned with OKEN Scanner

și $\mathcal{Z}_U = V^N$. Pentru gaze reale $U(q) \neq 0$ și deci $\mathcal{Z}_U \neq V^N$. Aceasta va rămîne însă o funcție de volum.

Funcțiile termodinamice se calculează cu ajutorul relațiilor de legătură stabilite în capitolul 15.6. De menționat că presiunea este determinată numai de integrala de configurație (care depinde de volum):

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_U}{\partial V} \right)_{T,N}. \tag{18.35}$$

Evaluarea integralei de configurație devine astfel problema centrală în cazul sistemelor de particule dependente.

18.3. CALCULUL INTEGRALEI DE CONFIGURAȚIE PENTRU GAZUL REAL

Există o serie de *metode*, diferite prin gradul de aproximare, cu ajutorul cărora *se poate calcula integrala de configurație pentru un gaz real*. În continuare se va prezenta o metodă simplă în cadrul căreia se consideră că energia potențială totală a sistemului, poate fi calculată ca o sumă a potențialelor $\varepsilon(r_{ij})$, de interacție între toate perechile de molecule i și j, depinzînd numai de distanța între acestea, r_{ij}:

$$U(q) = \sum_{i,j} \varepsilon(r_{ij}), \quad 1 \leqslant i < j \leqslant N. \tag{18.36}$$

Din relația (18.36) se observă că în sumă apar $N(N-1)/2$ termeni. Sensul fizic al relației (18.36) este că energia potențială a unui grup de 3 molecule vecine (de exemplu) este egală cu suma potențialelor celor 3 perechi de molecule, considerate independente (deci aditive). Expresia integralei de configurație devine:

$$\mathcal{Z}_U = \int_q e^{-\beta \sum_{i,j} \varepsilon(r_{ij})} dq \tag{18.37}$$

Se consideră molecula desemnată cu indicele N. Suma de potențiale poate fi exprimată prin doi termeni:

$$\sum_{i,j} \varepsilon(r_{ij}) = \sum_{i,j \neq N} \varepsilon(r_{ij}) + \sum_{i \neq N} \varepsilon(r_{iN}), \tag{18.38}$$

primul incluzînd potențialele tuturor perechilor ce nu cuprind molecula N, iar al doilea termen potențialele tuturor perechilor formate de cele $N-1$ molecule cu cea desemnată N.

Integrala de configurație se poate scrie:

$$\mathcal{Z}_U = \int_q \prod_{i<j} e^{-\beta \varepsilon(r_{ij})} dq \tag{18.39}$$

sau efectuînd schimbarea de variabilă

$$f_{ij} = e^{-\beta \varepsilon(r_{ij})} - 1, \tag{18.40}$$

în care f_{ij} este *funcția lui* Mayer:

$$\mathcal{Z}_U = \int_q \prod_{i<j} (1 + f_{ij})\, dq. \tag{18.41}$$

Scanned with OKEN Scanner

Termenul al doilea din ec. (18.38) corespunde unei integrale (notate I_N) de forma:

$$I_N = \iiint e^{-\beta \sum_{i \neq N} \epsilon(r_{iN})} \, dq_x^{(N)} \, dq_y^{(N)} \, dq_z^{(N)} \tag{18.42}$$

sau cu *funcția lui* Mayer:

$$I_N = \iiint \prod_{i \neq N} (1 + f_{iN}) \, dq_x^{(N)} \, dq_y^{(N)} \, dq_z^{(N)}. \tag{18.43}$$

Produsul de sub integrală poate fi dezvoltat în seria:

$$\prod_{i \neq N} (1 + f_{iN}) = 1 + \sum_{i \neq N} f_{iN} + \dots \tag{18.44}$$

Reținînd doar termenul secund din dezvoltare, integrala I_N devine:

$$I_N = \iiint dq_x^{(N)} \, dq_y^{(N)} \, dq_z^{(N)} + \iiint \sum_{i \neq N} f_{iN} \, dq_x^{(N)} \, dq_y^{(N)} \, dq_z^{(N)}. \tag{18.45}$$

Prima integrală triplă este egală cu volumul V ocupat de gaz, iar a doua va fi o sumă de $(N-1)$ termeni identici de forma:

$$I_\alpha = \iiint f_{iN} \, dq_x^{(N)} \, dq_y^{(N)} \, dq_z^{(N)}. \tag{18.46}$$

Deci se poate scrie:

$$I_N = V + (N-1) \, I_\alpha, \tag{18.47}$$

care constituie o formulă de recurență, deoarece I_α este generalizabilă pentru orice pereche de molecule i, j identice:

$$I_\alpha = \iiint f_{ij} \, dq_x^{(j)} \, dq_y^{(j)} \, dq_z^{(j)}. \tag{18.48}$$

Respectiv:

$$I_{N-1} = V + (N-2) \, I_\alpha, \quad I_{N-2} = V + (N-3) \, I_\alpha, \dots, \quad I_1 = V.$$

Integrala de configurație este egală cu produsul celor N integrale I_N:

$$\mathcal{Z}_U = I_N \cdot I_{N-1} \cdot I_{N-2} \dots I_1$$

și

$$\mathcal{Z}_U = (V + (N-1) \, I_\alpha)(V + (N-2) \, I_\alpha) \dots (V)$$

sau

$$\mathcal{Z}_U = V^N \left[1 + (N-1) \frac{I_\alpha}{V}\right] \left[1 + (N-2) \frac{I_\alpha}{V}\right] \dots [1]$$

Rezultă:

$$\mathcal{Z}_U = V^N \left[1 + \frac{1}{2} N (N-1) \frac{I_\alpha}{V} + \dots\right]. \tag{18.50}$$

Scanned with OKEN Scanner

Reținînd din dezvoltarea produsului numai termenii pînă la cel secund inclusiv, rezultă (folosind și aproximarea $\frac{1}{2} N(N-1) \simeq \frac{1}{2} N^2$ pentru N foarte mare):

$$\mathcal{Z}_U \cong V^N \left(1 + \frac{1}{2} N^2 \frac{I_\alpha}{V}\right). \tag{18.51}$$

De menționat că pentru lipsa interacțiunilor, ecuația (18.51) se reduce la $\mathcal{Z}_U = V^N$, deoarece $I_\alpha = 0$.

Pentru calculul funcțiilor termodinamice este necesar logaritmul funcției de partiție:

$$\ln \mathcal{Z}_U = N \ln V + \ln\left(1 + \frac{1}{2} N^2 \frac{I_\alpha}{V}\right). \tag{18.52}$$

Pentru interacțiuni moleculare nu prea puternice (I_α mic) sau la presiuni nu prea ridicate (N/V mic):

$$\ln\left(1 + \frac{1}{2} N^2 \frac{I_\alpha}{V}\right) \cong \frac{1}{2} N^2 \frac{I_\alpha}{V}. \tag{18.53}$$

Atunci:

$$\ln \mathcal{Z}_U = N \ln V + \frac{1}{2} N^2 \frac{I_\alpha}{V}. \tag{18.54}$$

Integrala I_α (ec. 18.48) poate fi simplificată, considerînd poziția moleculei j ca origine a coordonatelor sferice *:

$$I_\alpha = \iiint (e^{-\beta\varepsilon(r)} - 1)\, r^2 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dr \tag{18.55}$$

și

$$I_\alpha = \int_0^\infty (e^{-\beta\varepsilon(r)} - 1) r^2 \, dr \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi. \tag{18.56}$$

Limitele integralei I_α sînt determinate de dimensiunile vasului care conține gazul, dar deoarece forțele de interacție scad rapid cu distanța se pot folosi fără eroare sensibilă limitele din ec. (18.56) pentru r.

Integralele peste unghiuri conduc la valoarea 4π și deci se obține:

$$I_\alpha = 4\pi \int_0^\infty (e^{-\beta\varepsilon(r)} - 1)\, r^2 \, dr. \tag{18.57}$$

Înlocuind această expresie în ec. (18.54), rezultă pentru integrala de configurație:

$$\ln \mathcal{Z}_U = N \ln V + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty (e^{-\beta\varepsilon(r)} - 1)\, r^2 \, dr \tag{18.58}$$

---

* $q_x^{(j)} = r \sin\theta \cos\varphi$; $q_y^{(j)} = r \sin\theta \sin\varphi$; $q_z^{(j)} = r\cos\theta$ și $dq_x^{(j)}\, dq_y^{(j)}\, dq_z^{(j)} = r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr$.

și respectiv pentru energia liberă de configurație (vezi ec. 15.37):

$$F_U = -k_B T \ln \mathcal{Z}_U = -N k_B T \ln V - \\ - 2\pi \frac{N^2 k_B T}{V} \int_0^\infty (e^{-\varepsilon(r)/k_B T} - 1) r^2 \, dr. \tag{18.59}$$

18.4. PRESIUNEA GAZULUI REAL

Pentru *calculul presiunii gazului real* (cu aproximările introduse în paragraful precedent) rezultă aplicînd ec. (18.35):

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_U}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I_\alpha$$

și

$$P = \frac{N k_B T}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2 k_B T}{V^2} I_\alpha = \frac{N k_B T}{V} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} I_\alpha\right). \tag{18.60}$$

Ec. (18.60) este aplicabilă gazelor cu deviații nu prea mari de la comportarea ideală. Pentru lipsa interacțiunilor $I_\alpha = 0$ și $P = N k_B T/V$ (ec. gazului ideal).

În cap. 6.4.2 s-a prezentat *ecuația virială* de stare a gazelor reale (vezi ec. 6.35) care poate fi scrisă în formă:

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots\right). \tag{18.61}$$

La abateri nu prea mari de la comportarea ideală ecuația, virială se poate reduce la termenul secund:

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V}\right). \tag{18.62}$$

Comparînd această ecuație cu ec. (18.60) se obține o expresie de calcul a termenului secund de virial:

$$B(T) = -\frac{1}{2} N I_\alpha = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\varepsilon(r)/k_B T} - 1) r^2 \, dr. \tag{18.63}$$

18.4.1. SEMNIFICAȚIA CONSTANTELOR *a* ȘI *b* DIN ECUAȚIA VAN DER WAALS

Ca o aplicație a modelului de mai sus prezentăm în continuare *calculul constantelor a* și *b* din *ecuația de stare a lui* van der Waals (cap. 6.1). Rearanjînd ec. Van der Waals la formarea virială (6.40) și reținînd doar termenul secund de virială, rezultă:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b - a/RT}{V}\right). \tag{18.64}$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd această expresie cu ec. (18.62), pentru $N = N_A$ se obține (vezi ec. 6.41):

$$B(T) = b - a/RT. \tag{18.65}$$

Pentru a obține valoarea coeficientului virial secund $B(T)$ este necesar să se folosească un model al potențialului $\varepsilon(r)$. Un model simplu este potențialul „sferelor rigide" combinat cu potențialul forțelor de dispersie (vezi ec. 18.10 și 18.13):

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \infty, \text{ pentru } r < r_0 \\ -\dfrac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6}, \text{ pentru } r > r_0. \end{cases} \tag{18.66}$$

Potențialul rezultat este asemănător *potențialului* Sutherland (fig. 18.1).

Pentru acest model integrala din expresia $B(T)$ (ec. 18.63) poate fi separată în două integrale (cu $N = N_A$):

$$B(T) = -2\pi N_A \left[\int_0^{r_0} (e^{-\varepsilon(r)/k_BT} - 1)\, r^2\, dr + \int_{r_0}^{\infty} (e^{-\varepsilon(r)/k_BT} - 1)\, r^2\, dr\right]. \tag{18.67}$$

Prima integrală este redusă înlocuind $\varepsilon(r) = \infty$, iar în a doua se poate introduce aproximarea,

$$e^{-\varepsilon(r)/k_BT} - 1 \cong -\varepsilon(r)/k_BT, \tag{18.68}$$

valabilă pentru $\varepsilon(r) \ll k_BT$. Atunci:

$$B(T) = 2\pi N_A \left[\int_0^{r_0} r^2\, dr + \frac{1}{k_BT}\int_{r_0}^{\infty} \varepsilon(r)\, r^2\, dr\right] \tag{18.69}$$

și

$$B(T) = \frac{2}{3} N_A \pi r_0^3 + \frac{2\pi N_A^2}{RT}\int_{r_0}^{\infty} \varepsilon(r) r^2\, dr. \tag{18.70}$$

Identificînd această ecuație cu ec. (18.65) se obțin expresiile pentru *constantele* van der Waals:

$$b = \frac{2}{3} N_A \pi r_0^3, \tag{18.71}$$

$$a = -2\pi N_A^2 \int_{r_0}^{\infty} \varepsilon(r)\, r^2\, dr. \tag{18.72}$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform potențialului „sferelor rigide" r_0 este diametrul efectiv (de ciocnire) al unei molecule. Volumul acesteia va fi (ca sferă) $\pi r_0^3/6$ și deci b *reprezintă o valoare egală cu de patru ori volumul ocupat de* N_A *molecule.*

Valoarea constantei a se obține înlocuind $\varepsilon(r)$ din (18.66):

$$a = \frac{3}{2}\pi N_A^2 h\nu_0\alpha^2\int_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^4}\,dr \tag{18.73}$$

și

$$a = \frac{1}{2}\pi N_A^2 h\nu_0\alpha^2/r_0^3. \tag{18.74}$$

Se poate calcula valoarea constantei a, cunoscînd frecvența de vibrație (ν_0), polarizabilitatea (α) și r_0.

Polarizabilitatea α, poate fi calculată din indicele de refracție n, măsurat experimental, cu expresia:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A\alpha, \tag{18.75}$$

unde: M este masa molară, iar ρ — densitatea. Pentru molecule care nu posedă un moment de dipol permanent se recomandă expresia $\alpha = \sigma^3/8$ unde σ este diametrul moleculei, considerată sferică [60].

Frecvența ν_0 poate fi obținută din măsurători de dispersie a luminii în gaze, sau poate fi utilizată legătura cu potențialul de ionizare (vezi cap. 18.1).

Este convenabil să se elimine r_0 cu ajutorul expresiei lui b (18.71) cînd se obține:

$$ab = \frac{1}{3}\pi^2 N_A^3 h\nu_0\alpha^2. \tag{18.76}$$

Cunoscînd valoarea lui b se poate calcula a și apoi compara valoarea acesteia cu cea obținută experimental. În tabelul 18.2 se dau valorile calculate și experimentale pentru a în cazul unor gaze.

Tabelul 18.2

Gaz	100 a, atm. $l^2 \cdot mol^{-2}$		
	Calculat	*Experimental*	*Calculat din date critice*
He	4,8	3,5	3,34
Ne	26	21	—
A	163	135	135
H_2	46	24,5	22,6
N_2	147	135	135
Cl_2	680	632	—
CO_2	334	361	360

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 19

STAREA SOLIDĂ

Starea solidă constituie un obiect de studiu pentru o serie de discipline dintre care se pot menționa mecanica solidelor, fizica corpului solid, cristalografia, rezistența materialelor, metalurgia fizică, electronica corpului solid etc. Trebuie menționat că fiecare din aceste discipline abordează în general numai anumite aspecte ale stării solide, dar sînt inerente anumite interpătrunderi. *Fizica stării solide* după K i t t e l [13],„ se ocupă în mare măsură cu proprietățile remarcabile prezentate de atomi și molecule datorită asocierii lor și aranjării periodice regulate în cristale".

În chimia fizică studiul stării solide este, de obicei, limitat numai la aspecte de interes în pregătirea inginerilor chimiști și chimiștilor, respectiv proprietățile termodinamice (prezentul capitol) și de transport (cap. 24).

Ca și în studiul gazelor, se introduce la starea solidă conceptul de *cristal ideal*. Acest cristal ideal este constituit prin repetarea regulată, infinită în spațiul tridimensional, a unei structuri elementare. În cazul cel mai simplu (Cu, Ag, Au, metale alcaline) structura elementară este un singur atom, dar în general această structură conține mai mulți atomi sau molecule.

Un cristal ideal este compus din atomi aranjați într-o *rețea definită de trei vectori de translație fundamentali* $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, cu relația:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \qquad (19.1)$$

în care n_1, n_2, n_3 sînt numere întregi. Rețeaua conține deci mulțimea de puncte discrete, definită prin operația de translație (19.1). Punctele definite de relația (19.1) poartă denumirea de *noduri*. Dacă acestei rețele matematic definită, i se atașază o structură elementară (un atom sau un grup de atomi pentru fiecare nod) denumită bază, se obține *structura cristalină*:

Rețea + Bază = Structură cristalină

Paralelipipedul definit de axele primitive $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ este denumit *celulă primitivă*. Aceasta este un tip de *celulă elementară*, adică o formațiune din rețea pe baza căreia se poate construi întreg cristalul prin translație pe direcțiile vectorilor fundamentali. *Celula primitivă* este o celulă elementară *cu un singur nod*.

În figura 19.1 este redată structura rețelei NaCl (rețea cubică cu fețe centrate, *c f c*).

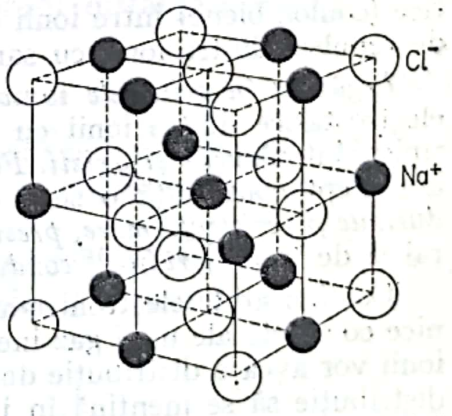


Fig. 19.1. Structura rețelei NaCl (*c,f,c*).

19.1. LEGĂTURA CRISTALINĂ. CRISTALE IONICE

Desigur, una din problemele fundamentale care se poate pune privind starea solidă, este cea a cauzei care menține cristalul într-o structură ordonată periodică. Este necesar să se stabilească *natura legăturii*

care menține într-o asemenea structură, particulele elementare din care este formată *rețeaua cristalină*.

Răspunsul la aceste întrebări nu este simplu. În urma studiilor efectuate se poate totuși conclude că la fel ca în cazul moleculelor, *legătura cristalină se datorește forțelor de interacțiune electrostatică* dintre sarcinile electrice negative ale electronilor și cele pozitive ale nucleelor. Pe baza mecanicii cuantice, este posibilă în principiu, calcularea energiei de legătură a cristalului.

Deși cauza legăturii cristaline este forța de interacțiune electrostatică, aceasta prezintă particularități în funcție de natura particulelor aflate în nodurile reticulare. Din acest punct de vedere *cristalele se pot împărți în 5 grupe* între care nu există însă o delimitare netă.

Acestea sînt:

1. *cristale ionice (cu legătură electrovalentă);*
2. *cristale atomice (cu legătură covalentă);*
3. *metale (cu legătura metalică);*
4. *cristale cu legături* van der Waals;
5. *cristale cu legături de hidrogen.*

Ultimele două categorii de rețele sînt uneori considerate împreună și denumite *rețele moleculare.*

Pentru a caracteriza cantitativ legătura cristalină, se folosește noțiunea de *energie de rețea* (denumită și *energie de coeziune*). Se definește energia de rețea, ca fiind diferența între energia totală a unui mol de cristal și energia particulelor constituente ale rețelei, situate la distanțe infinite între ele (în stare gazoasă). Aceasta constituie de fapt, la temperatura de 0°K, o variație de energie internă pentru procesul de formare al cristalului din particule constituente:

$$Cristal \underset{U_r}{\overset{-U_r}{\rightleftharpoons}} Particule\ constituente\ (gaz).$$

Desigur această energie va fi egală și de semn contrar celei de disociere a rețelei în procesul invers. Prin această definiție $U_r < 0$.

În cele ce urmează vom exemplifica *metoda de calcul a energiei de rețea la cristale ionice.* Pentru celelalte tipuri de rețele se poate consulta bibliografia [13, 19].

În cristalele ionice, particulele din nodurile rețelei (baza) sînt ioni pozitivi și negativi. Aceștia se aranjează în așa fel, încît forțele de atracție electrostatice (coulombiene) între ionii cu sarcini opuse să fie mai puternice decît cele de repulsie dintre ionii cu sarcini identice.

Legătura în cristalele ionice este deci *electrovalentă*, rezultînd din forțele electrostatice dintre ionii cu sarcini opuse. În această grupă, reprezentanți tipici sînt *sărurile și oxizii. Forțele* acestea de legătură sînt *puternice* ceea ce are drept consecință o serie de proprietăți deosebite ale cristalelor ionice: *duritate și rezistență mare, presiune de vapori mică, punct de fierbere* (și în general și de topire) *ridicat, conductibilitate termică și electrică mică* etc.

Configurațiile electronice ale tuturor ionilor corespund straturilor electronice complete ale unui gaz inert. Ca și atomii gazelor inerte corespunzătoare, ionii vor avea o distribuție de sarcini sferic simetrică. Este posibil ca această distribuție să se mențină în jurul fiecărui ion în cristal numai aproximativ, deoarece anumite distorsiuni sînt inerente în zonele de contact dintre vecini.

Scanned with OKEN Scanner

Există două posibilități de calcul al energiei rețelei ionice. Una este bazată pe potențialul de interacțiune $\varepsilon(r)$ între ioni, iar cealaltă este termodinamică, bazată pe *legea lui* H e s s.

19.1.1. CALCULUL ENERGIEI DE REȚEA PE BAZA POTENȚIALULUI DE INTERACȚIUNE

Forța de interacțiune dintre ioni cu sarcini $\pm q$, este electrostatică fiind de forma $\pm q^2/r$ (r este distanța între sarcini) și manifestîndu-se ca o atracție între ioni cu sarcini opuse, sau ca o repulsie între ioni identici ca sarcină.

Energia de legătură (de rețea) este deci *de natură electrostatică*. Dacă se notează energia de interacție a perechii de ioni i, j cu $\varepsilon_{ij}(r_{ij})$, unde r este distanța între ioni, se poate calcula o sumă U_i în care se cuprind interacțiile suferite de ionul i:

$$U_i = \sum_j \varepsilon_{ij}(r_{ij}), \quad j \neq i. \tag{19.2}$$

Neglijînd alte efecte (de exemplu de suprafață), energia totală a rețelei formate din $2N$ ioni (proveniți din N molecule) este:

$$U_r = NU_i. \tag{19.3}$$

În relație apare N (în loc de $2N$), deoarece fiecare pereche de interacțiune trebuie considerată numai o singură dată. Calculul energiei de rețea presupune cunoașterea energiei de interacțiune a perechii de ioni ε_{ij} (numită potențial de interacțiune). Astfel de potențiale au fost deja discutate în capitolul 18. Pentru calculul energiei de rețea se folosește potențialul de forma:

$$\varepsilon(r_{ij}) = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm q^2/r_{ij}, \tag{19.4}$$

primul termen fiind cel repulsiv (de acoperire, cuantic), iar al doilea fiind termenul coulombian (semn (+) pentru sarcini identice, semn (—) pentru sarcini opuse); λ și ρ sînt constante, ρ fiind denumită rază de respingere. Acest potențial este denumit *potențialul* B o r n-M a y e r.

Există și alte forme de potențial utilizate, dintre care menționăm *potențialul* B o r n:

$$\varepsilon(r_{ij}) = C/r_{ij}^n \pm q^2/r_{ij}, \tag{19.5}$$

cu $C > 0$ și n cuprins între $6 \div 10$, constante empirice.

Este mai convenabil să se introducă în expresii distanța r, pînă la primii vecini în cristal:

$$r_{ij} = p_{ij} r, \tag{19.6}$$

cu ajutorul cantităților p_{ij}. De asemenea, se poate reține interacția repulsivă numai pentru cei mai apropiați vecini. Astfel potențialul (19.4) devine:

$$\varepsilon_{ij}(r) = \begin{cases} \lambda e^{-r/\rho} - q^2/r & \text{(cei mai apropiați vecini);} \\ \pm q^2/p_{ij} r & \text{(pentru celelalte perechi).} \end{cases} \tag{19.7}$$

Rezultă energia de rețea:

$$U_r = NU_i = N(z\lambda e^{-r/\rho} - \alpha q^2/r), \tag{19.8}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde z este numărul celor mai apropiați vecini ai unui ion, iar *α-constanta lui* Madelung:

$$\alpha = \sum_j \pm 1/p_{ij}, \quad j \neq i. \tag{19.9}$$

Dacă se alege ca ion de referință (i) un ion negativ, semnul (+) se va folosi pentru ioni pozitivi și semnul (—) pentru ioni negativi. Suma include și contribuțiile celor mai apropiați vecini (z). Considerînd relația (19.6), *constanta lui* Madelung poate fi scrisă și în forma:

$$\alpha = r \sum_j \pm 1/r_{ij}, \quad j \neq i. \tag{19.10}$$

Constanta α este necesară pentru componenta coulombiană care este o energie de ordin îndepărtat (scade cu r la puterea întîi) cînd aportul ionilor îndepărtați nu poate fi neglijat. Energia de acoperire scade mult mai repede cu distanța (la puteri superioare de ordinul $8 \div 10$, sau exponențial conform ec. 19.4). Din această cauză se pot reține numai interacțiunile dintre vecinii apropiați.

Se consideră că ionii se află în rețea la o distanță, numită de echilibru, pentru care energia de rețea U_r este minimă. Condiția matematică este:

$$\left(\frac{dU_r}{dr}\right)_{r_0} = -N\left(\frac{z\lambda}{\rho} e^{-r/\rho} - \frac{\alpha q^2}{r^2}\right) = 0. \tag{19.11}$$

Energia de rețea pentru poziția de echilibru a ionilor, rezultă combinînd (19.8) cu (19.11):

$$U_r = -\frac{N\alpha q^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \tag{19.12}$$

Termenul $-N\alpha q^2/r_0$ reprezintă *energia* Madelung. În general ρ este de ordinul $0{,}1\ r_0$, astfel încît U_r este determinată de *contribuția* Madelung. În figura 19.2 este prezentată *contribuția* Madelung și energia repulsivă pentru cristalul de KCl.

Printr-un raționament analog, din ec. (19.5) se obține *ecuația* Born:

$$U_r = -\frac{N\alpha q^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \tag{19.13}$$

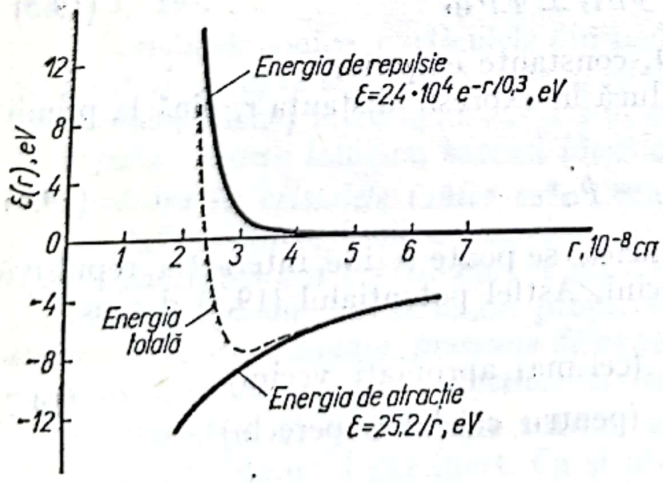


Fig. 19.2. Energia de rețea la KCl (pe moleculă). Contribuțiile de atracție (Madelung) și de repulsie.

Valorile constantelor din ec. (19.12) se obțin pe baza măsurării experimentale a modulului de compresibilitate. Acesta este inversul coeficientului de compresibilitate (cap. 2.6) deci:

$$B = \frac{1}{\chi_T} = -V(\partial P/\partial V)_T \tag{19.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

și folosind relația termodinamică $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$, (vezi ec. 4.47) rezultă la $T = 0$ K:

$$B = V(\partial^2 U/\partial V^2)_T = 0 \text{ K}. \quad (19.15)$$

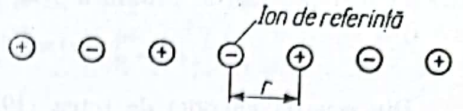


Fig. 19.3. Șir unidimensional de ioni.

Pe baza ecuațiilor (19.12, 19.15) rezultă o legătură între ρ și B care permite calculul constantei ρ cunoscînd α, r_0 și B.

Constanta λ se obține apoi din ec. (19.11) corespunzătoare poziției de echilibru. Un exemplu de calcul este prezentat mai jos. Înainte de aceasta să analizăm modul în care se poate evalua *constanta lui* M a d e l u n g. Pentru simplitate să considerăm un șir de ioni unidimensional, alternînd ca sarcină (fig. 19.3).

Alegînd ca ion de referință un ion negativ, aplicînd relația (19.10) se obține:

$$\alpha = 2r(1/r - 1/2r + 1/3r - 1/4r \ldots) \quad (19.16)$$

sau

$$\alpha = 2(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 \ldots), \quad (19.17)$$

factorul 2 ($= z$) apare datorită prezenței a cîte 2 ioni (unul la dreapta, altul la stînga) față de cel de referință. Utilizînd dezvoltarea în serie:

$$\ln(1 + x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \ldots$$

rezultă pentru șirul unidimensional: $\alpha = 2 \ln 2$.

În cazul a trei dimensiuni seria este mai complicată. Astfel, în structura de tip NaCl (v. fig. 19.1) vecinii cei mai apropiați de un ion de referință, de exemplu negativ, sînt 6 ioni pozitivi la care $p = 1$, cu o contribuție pozitivă la α, egală cu 6/1. Există 12 ioni negativi la care $p = 2^{1/2}$ dînd o contribuție $-12/2^{1/2}$, 8 ioni pozitivi cu $p = 3^{1/2}$ și contribuția $8/3^{1/2}$, 6 ioni negativi cu $p = 2$ și contribuția $-6/2$ etc. Atunci:

$$\alpha = 6/1 - 12/2^{1/2} + 8/3^{1/2} - 6/2 + \ldots$$

Convergența acestei serii este slabă, dar aceasta poate fi îmbunătățită [13].

Cîteva valori α (tridimensional) sînt date în tabelul 19.1.

Tabelul 19.1

Cîteva valori α (tridimensional)

Cristalul tip	NaCl	CsCl	ZnS
α	1,747565	1,762675	1,63806

Exemplu de calcul al energiei de rețea: NaCl (rețea cfc). Pentru acest cristal volumul ocupat de N molecule ($2N$ ioni) este $V = 2Nr^3$ (deoarece volumul ocupat de un ion în rețeaua c f c este $(a/2)^3$ și $a = 2r$). Atunci:

$$\partial U/\partial V = (\partial U/\partial r)(\partial r/\partial V), \quad \partial r/\partial V = 1/6Nr^2$$

și

$$\partial^2 U/\partial V^2 = (\partial^2 U/\partial r^2)(\partial r/\partial V)^2 + (\partial U/\partial r)(\partial^2 r/\partial V^2).$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru poziția de echilibru $r = r_0$ și $\partial U/\partial r = 0$. Rezultă din (19.15):

$$B = V(\partial^2 U/\partial r^2)\,(1/6Nr_0^2)^2 = (1/18Nr_0)\,(\partial^2 U/\partial r^2).$$

Din ecuația energiei de rețea (19.12) se obține:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \equiv \frac{\partial^2 U_r}{\partial r^2} = \frac{Nz\lambda}{\rho^2} e^{-r_0/\rho} - \frac{2N\alpha q^2}{r_0^3}$$

sau

$$B = \frac{\alpha q^2}{18 r_0^4}\left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right). \qquad (19.18)$$

Valoarea experimentală a lui B_{KCl} extrapolată la 0 K este $1{,}97\cdot 10^{11}$ dyn/cm^2 = $1{,}97\cdot 10^{10}$ N/m^2, iar $r_0 = 3{,}14\cdot 10^{-8}$ cm, $\alpha = 1{,}75$.

Din ecuația (19.18) rezultă $\rho = 0{,}3\cdot 10^{-8}$ cm și $r_0/\rho = 10{,}4$.

Atunci:

$U_r/N = -7{,}26$ eV, sau $U_r = -161{,}6$ kcal/mol, care este în bună concordanță cu valoarea experimentală (vezi *ciclul* Haber-Born), $-7{,}397$ eV. Constanta λ rezultă din ec. (19.11):

$$z\lambda = (\rho\,\alpha\, q^2/r_0^2)\, e^{r_0/\rho} = 3{,}8\cdot 10^{-8} \text{ erg} = 3{,}8\cdot 10^{-15} \text{ J},$$

$z = 6$ pentru KCl.

În tabelul 19.2 sînt redate proprietățile cristalelor de halogenuri alcaline cu structura de tip NaCl, respectiv distanța pînă la primii vecini, r, modulul de compresibilitate, B, constantele λ, ρ și energiile de rețea calculate cu ec.

Tabelul 19.2

Proprietățile cristalelor de halogenuri alcaline cu structura de tip NaCl

	Distanța pînă la primii vecini r_0, Å	*Modul de compresibilitate* B, 10^{11} dyn/cm^2	*Raza de respingere* [1], ρ, Å	*Parametrul energiei de respingere* [2], $z\lambda$, 10^{-8} erg	*Energia de rețea*, kcal/mol	
					Experimental[4]	*Calculat*[3]
LiF	2,014	6,71	0,291	0,296	— 242,3 [— 246,8]	—242,2
LiCl	2,570	2,98	0,330	0,490	— 198,9 [— 201,8]	— 192,9
LiBr	2,751	2,38	0,340	0,591	— 189,8	— 181,0
LiI	3,000	(1,71)	0,366	0,599	— 177,7	— 166,1
NaF	2,317	4,65	0,298	0,641	— 214,4 [— 217,9]	—215,2
NaCl	2,820	2,40	0,321	1,05	— 182,6 [— 185,3]	— 178,6
NaBr	2,989	1,99	0,328	1,33	— 173,6 [— 174,3]	— 169,2
NaI	3,237	1,51	0,345	1,58	— 163,2 [— 162,3]	— 156,6
KF	2,674	3,05	0,298	1,31	— 189,8 [— 194,5]	— 189,1
KCl	3,147	1,74	0,326	2,05	— 165,8 [— 169,5]	— 161,6
KBr	3,298	1,48	0,336	2,30	— 158,5 [— 159,3]	— 154,5
KI	3,533	1,17	0,348	2,85	— 149,9 [— 151,1]	— 144,5
RbF	2,815	2,62	0,301	1,78	— 181,4	— 180,4
RbCl	3,291	1,56	0,323	3,19	— 159,3	— 155,4
RbBr	3,445	1,30	0,338	3,03	— 152,6	— 148,3
RbI	3,671	1,06	0,348	3,99	— 144,9	— 139,6

1) Calculat din B și r_0 folosind ecuația (19.18).

2) Calculat din B și r_0 folosind ecuațiile (19.11) și (19.12) pentru structura NaCl, $z = 6$.

3) Calculat din B și r_0 folosind ecuația (19.12).

4) Valorile din paranteze sînt după alte surse de date.

Scanned with OKEN Scanner

(19.12). Raza de respingere ρ s-a calculat cu ec. (19.18), iar factorul z din ec. (19.11). Valorile experimentale s-au obținut prin *metoda ciclului* H a b e r-B o r n. Toate valorile se referă la temperatura 298 K și p = 1 atm., fără corecție pentru zero absolut.

19.1.2. CALCULUL TERMODINAMIC AL ENERGIEI — DE REȚEA. CICLUL HABER-BORN

Pentru cristale ionice (de exemplu NaF) se utilizează *ciclul* H a b e r-B o r n din figura 19.4.

Se observă că NaF (*s*) se poate forma direct din elemente în stare naturală (implicînd efectul termic $\Delta^f H^\circ_T$), fie trecînd prin stările intermediare de atomi în fază gazoasă și respectiv ioni în gaze.

De menționat că U_r este egală conform definiției cu variația energiei interne ΔU ($T = 0$ K, $P = 1$ atm). Deoarece mărimile termodinamice standard (cap. 3.5) sînt în general disponibile la $T = 298$K și $P = 1$ atm se poate calcula energia de rețea aproximativ cu:

$$U_r \simeq \Delta H \quad (T = 298 \text{ K}, \ P = 1 \text{ atm}).$$

Eroarea introdusă este mică și se justifică față de erorile cu care se cunosc datele termodinamice.

Mărimile implicate în procesele intermediare sînt:

— *entalpia de sublimare* (vezi cap. 3.2) a sodiului, $\Delta^{Su}H_{Na}$. Aceasta este în general disponibilă la temperatura normală de sublimare $T_s \neq 298$ K. Nici această diferență nu aduce erori apreciabile;

— *entalpia (energia) de disociere a moleculei biatomice de* $F_2(g)$ în atomi liberi $F(g)$, D_{F_2}. Este disponibilă în general la 0 K;

— *potențialul (energia) de ionizare* a $Na(g)$, I_{Na}. Acesta reprezintă energia (entalpia) corespunzătoare procesului de smulgere a unui electron din atomul de Na. Pentru cazul unor ioni bivalenți, trivalenți etc., intervin alături de acest potențial de ionizare primar, potențialul de ionizare secund, terțiar etc. În calculul cu *ciclul* H a b e r-B o r n acestea se vor însuma;

— *afinitatea pentru electron* a $F(g)$, A_F. Aceasta este energia procesului de aducere a unui electron în atomul neutru de F. Această energie este egală și de semn contrar potențialului de ionizare primar al F. Pentru ioni bivalenți, trivalenți etc. intervine similar afinitatea pentru al doilea electron etc.

Aplicînd *legea lui* H e s s *ciclului* H a b e r-B o r n din figura 19.4, se obține:

$$U_r = \Delta^f H^\circ_{298} - \Delta^{Su}H_{Na} - 1/2\ D_{F_2} - I_{Na} - A_F. \qquad (19.19)$$

Cu valorile: $\Delta^f H^\circ_{298}(\text{NaF}) = -136{,}3$; $\Delta^{Su}H_{Na} = 25{,}9$; $D_{F_2} = 38$; $I_{Na} = 118{,}5$ și $A_F = -83{,}5$ kcal/mol, rezultă $U_r = -216{,}2$ kcal/mol (tabel 19.2). Ecuația (19.19) se utilizează uneori pentru a calcula (cunoscînd energia de rețea) afinitatea pentru electron, deoarece determinarea sa experimen-

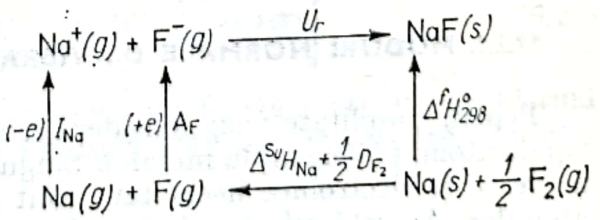


Fig. 19.4. *Ciclul* H a b e r - B o r n la cristale ionice (NaF).

tală este dificilă. În tabelul 19.3 este redată afinitatea pentru electron A_{Cl} obținută utilizînd ec. (19.19) la o serie de cloruri alcaline. Se observă că valoarea calculată este practic constantă, ceea ce constituie o confirmare indirectă a relației energiei de rețea.

Tabelul 19.3

Afinitatea pentru electron A_{Cl} *obținută utilizînd* ec. (19.19) *la o serie de cloruri alcaline*

Sare	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	Medie
A_{Cl}, kcal/mol.	−85,7	−86,5	−87,1	−85,7	−87,3	−86,5

19.2. PROPRIETĂȚI TERMICE ALE SOLIDELOR (CRISTALELOR)

Dintre *proprietățile termice de echilibru ale cristalelor*, cea mai importantă poate fi considerată *capacitatea calorică (la volum constant)*. Deoarece C_v rezultă prin derivate din energia internă, vom prezenta și funcția aceasta și, de asemenea, funcțiile energie liberă și entropie. În această tratare elementară vom considera de fapt numai proprietățile rețelei cristaline, dar trebuie menționat că la acestea se adaugă, de exemplu în metale, proprietățile gazului electronic.

Rezultatele experimentale obținute pentru capacitatea calorică a solidelor pot fi sistematizate astfel:

— *la temperaturi ale mediului ambiant*, la aproape toate solidele monoatomice, valoarea capacității calorice tinde către $3N_A k_B = 3\ R \approx 6$ cal/mol · grd. conform *regulii* Dulong-Petit (1819). Pentru compușii chimici solizi (cu mai mulți atomi, a, în moleculă), Neumann (1831) și Kopp (1864) au stabilit regula $C_v \approx 6\ a$ *(regula* Neumann-Kopp);

— *la temperaturi medii* capacitatea calorică scade neliniar cu micșorarea temperaturii;

— *la temperaturi foarte scăzute* (cca 0—15 K) scăderea capacității calorice se face proporțional cu T^3 pentru izolatori. Pentru metale dependența este proporțională cu T, iar dacă acestea devin supraconductori, scăderea C_v este mai rapidă.

Solidele magnetice prezintă capacități calorice ridicate în jurul temperaturii la care apare o ordonare a momentelor magnetice. Această ordonare conduce la o variație de entropie ceea ce explică valorile ridicate ale capacității calorice.

19.2.1. MODURI NORMALE DE VIBRAȚIE. DISTRIBUȚIA FRECVENȚELOR

Pentru simplitate vom considera cristalele simple formate dintr-un singur tip de atomi (de exemplu metale). Singurele grade de libertate, în afară de cele nucleare și electronice neexcitate, sînt gradele de libertate de translație ale atomilor. Această mișcare de translație constă în *vibrații ale atomilor* în jurul poziției lor de echilibru din rețea.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste vibrații sînt cele excitate de o undă sonoră și sînt denumite uneori *grade acustice de libertate*. Atomii nu pot desigur vibra independent unul de altul, dar în tratarea acestor cristale se presupune că vibrațiile pot fi considerate ca moduri normale independente. De asemenea, se presupune că fiecare mod normal de vibrație este aproximat satisfăcător ca o oscilație armonică.

S-a arătat la gaze, că o moleculă neliniară compusă din a atomi prezintă $3a - 6$ *moduri normale de vibrație*. Similar, un cristal format din N atomi va avea $3N - 6$ moduri normale de vibrație. Acest număr diferă neglijabil de $3N$, deoarece N este un număr foarte mare (pentru un mol N_A). Fiecare mod de vibrație are o anumită *frecvență de vibrație* și dat fiind numărul foarte mare al acestora se poate admite o *distribuție continuă a frecvențelor în cristal*. Notînd cu $\rho(\nu)d\nu$ numărul de frecvențe de vibrație cuprinse în intervalul ν și $\nu + d\nu$, rezultă:

$$\int_0^\infty \rho(\nu)d\nu = 3N, \tag{19.20}$$

unde $\rho(\nu)$ reprezintă o funcție de distribuție a frecvențelor de vibrație. Dacă există o frecvență maximă finită, ν_m, atunci condiția (19.20) devine:

$$\int_0^{\nu_m} \rho(\nu)d\nu = 3N. \tag{19.21}$$

19.2.2. FUNCȚIA DE PARTIȚIE DE VIBRAȚIE A CRISTALULUI. FUNCȚII TERMODINAMICE

Pentru un oscilator armonic s-a obținut funcția de partiție moleculară (cap. 16.6).

$$\mathcal{L} = (1 - e^{-h\nu/k_BT})^{-1}. \tag{19.22}$$

Pentru întregul cristal (sistem) funcția de partiție devine:

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{3N} (1 - e^{-h\nu_i/k_BT})^{-1}. \tag{19.23}$$

În aceste expresii se consideră energia celui mai coborît nivel egal cu zero. Dacă se introduce în ecuații și energia nivelului fundamental, $\varepsilon_0 = h\nu/2$, funcția $\mathcal{Z}$ devine:

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{3N} (1 - e^{-h\nu_i/k_BT})^{-1} e^{-h\nu_i/2k_BT}. \tag{19.24}$$

După logaritmare rezultă:

$$\ln \mathcal{Z} = -\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{h\nu_i}{2k_BT} + \ln (1 - e^{-h\nu_i/k_BT}) \right]. \tag{19.25}$$

Deoarece numărul de termeni ai sumei este foarte mare și considerînd distribuția de frecvențe continuă $\rho(\nu)$, în ecuația (19.25) se poate trece la integrală:

$$\ln \mathcal{Z} = -\int_0^{\nu_m} \left[\frac{h\nu}{2k_BT} + \ln (1 - e^{-h\nu/k_BT}) \right] \rho(\nu)d\nu. \tag{19.26}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuația de legătură (15.37) (vezi cap. 15.6) rezultă expresia pentru energia liberă:

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \int_0^{\nu_m} \left[\frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln \left(1 - e^{-h\nu/k_B T}\right) \right] \rho(\nu)\, d\nu. \quad (19.27)$$

Pentru calculul energiei interne efectuăm derivata:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} = \int_0^{\nu_m} \left[\frac{h\nu}{2k_B T^2} + \frac{h\nu}{k_B T^2} \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right] \rho(\nu)\, d\nu. \quad (19.28)$$

Rezultă

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} = \int_0^{\nu_m} \left[\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right] \rho(\nu)\, d\nu. \quad (19.29)$$

Pentru capacitatea calorică se obține:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \int_0^{\nu_m} h\nu \frac{h\nu}{k_B T^2} \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \rho(\nu)\, d\nu \quad (19.30)$$

sau

$$C_V = k_B \int_0^{\nu_m} \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \rho(\nu)\, d\nu. \quad (19.31)$$

Pentru rezolvarea integralelor este desigur necesară cunoașterea funcției de distribuție $\rho(\nu)$. Înainte de a analiza modelele corespunzătoare acesteia, să studiem comportarea sistemului la temperaturi înalte. În acest caz $k_B T > h\nu_m$ și respectiv $k_B T \gg h\nu$ pentru $\nu < \nu_m$.

Dezvoltînd exponențiala în serie și neglijînd termenii superiori, rezultă pentru energia internă:

$$U = U_0 + k_B T \int_0^{\nu_m} \rho(\nu)\, d\nu = U_0 + 3Nk_B T, \quad (19.32)$$

unde U_0 este energia nivelului zero (integrala corespunzătoare). Pentru capacitatea calorică se obține:

$$C_V = 3Nk_B \quad (19.33)$$

sau pentru un mol ($N = N_A$):

$$C_V = 3R, \quad (19.34)$$

în concordanță cu legea empirică Dulong-Petit.

19.2.3. MODELUL EINSTEIN

La temperaturi scăzute comportarea cristalului și deci valorile funcțiilor termodinamice (în particular C_V) vor fi determinate de forma funcției $\rho(\nu)$. Deoarece o formă precisă pentru $\rho(\nu)$ este probabil și prea complicată, s-au considerat aproximări simple pentru aceasta.

Aproximarea cea mai simplă posibilă, propusă de Einstein în 1907, constă în înlocuirea spectrului de frecvențe printr-o singură frecvență de vibra-

Scanned with OKEN Scanner

ție medie. Considerînd această frecvență ν_E, expresia energiei libere (19.27) devine:

$$F = 3N\left[\frac{1}{2}h\nu_E + k_BT \ln\left(1 - e^{-h\nu_E/k_BT}\right)\right]. \tag{19.35}$$

Se introduce convențional temperatura caracteristică, $\theta_E = h\nu_E/k_B$. Atunci:

$$F = 3N\left[\frac{1}{2}k_B\theta_E + k_BT \ln\left(1 - e^{-\theta_E/T}\right)\right]. \tag{19.36}$$

Pentru energia internă se obține din ecuația (19.29):

$$U = 3Nk_B\theta_E\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1}\right]. \tag{19.37}$$

Capacitatea calorică rezultă din ecuația (19.31):

$$C_V = 3Nk_B\frac{(\theta_E/T)^2\, e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = 3Nk_Bf_{C,E}\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \tag{19.38}$$

în care $f_{C,E}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$ este *funcția lui* Einstein (vezi tabelul 17.15). Pentru un mol ec. (19.28) devine ($N = N_A$):

$$C_v = 3R\, f_{C,E}\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \tag{19.39}$$

Modelul lui Einstein conduce pentru C_V la temperaturi ridicate la valoarea $3R$ în concordanță cu regula empirică Dulong-Petit. La temperaturi intermediare (în general $T < \theta_E/2$) concordanța cu experiența este de asemenea bună, dar la valori ale temperaturii foarte coborîte *modelul* Einstein prevede o scădere a capacității calorice mult prea rapidă (bruscă) față de datele experimentale (fig. 19.5). Explicația pentru această neconcordanță este că *aproximarea* Einstein presupune că toate modurile de vibrație devin neexcitate la scăderea temperaturii. În fapt aceasta se realizează întîi pentru vibrațiile de frecvențe mai înalte și apoi, la temperaturi scăzute, pentru cele de frecvențe joase.

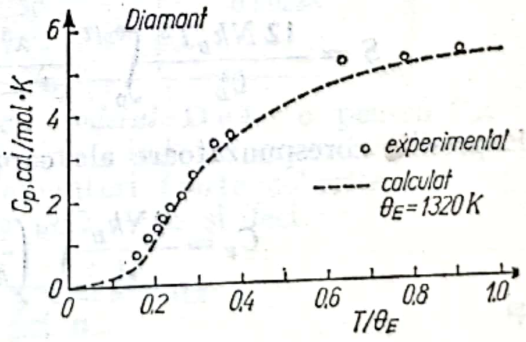


Fig. 19.5. Capacitatea calorică a diamantului. Comparație cu valorile calculate după *modelul* Einstein.

19.2.4. MODELUL DEBYE

Pentru a se obține o ameliorare a modelului teoretic în domeniul temperaturilor scăzute este necesară o formă mai potrivită pentru funcția $\rho(\nu)$. În acest sens *modelul* propus de Debye în 1912 consideră că frecvențele cele mai joase ale modurilor de vibrație corespund unor lungimi de undă mai mari

decît distanțele între atomi în rețea. În consecință distribuția frecvențelor (de valori joase) va fi aceeași ca într-un mediu continuu. În aceste medii (continue tridimensionale) din considerente geometrice funcția de distribuție $\rho(\nu)$ este proporțională cu ν^2 ($\rho \sim \nu^2$).

În *modelul* D e b y e se presupune că această proporționalitate se menține pînă la o frecvență maximă de vibrație ν_m, la care are loc o „rupere" bruscă a spectrului de frecvențe. Aceasta conduce la relația:

$$\rho(\nu)\,d\nu = \frac{9N}{\nu_m^3}\cdot \nu^2\,d\nu, \tag{19.40}$$

în care constanta 9 se introduce pentru că numărul total de moduri de vibrație este $3N$. Înlocuind această funcție de distribuție în expresia energiei libere, se obține:

$$F = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\left[\frac{1}{2}h\nu + k_BT\ln\left(1-e^{-h\nu/k_BT}\right)\right]\nu^2\,d\nu. \tag{19.41}$$

Introducînd temperatura caracteristică $\theta_D = h\nu_m/k_B$ și notația $x = h\nu/k_BT$, rezultă:

$$F = \frac{9}{8}Nk_B\theta_D + \frac{9Nk_BT^4}{\theta_D^3}\int_0^{\theta_D/T}\ln\left(1-e^{-x}\right)x^2\,dx. \tag{19.42}$$

Integrînd prin părți se obține:

$$F = \frac{9}{8}Nk_B\theta_D + 3Nk_BT\ln\left(1-e^{-\theta_D/T}\right) - \frac{3Nk_BT^4}{\theta_D^3}\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx. \tag{19.43}$$

Pentru energia internă rezultă expresiile:

$$U = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\left(\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}\right)\nu^2\,d\nu \tag{19.44}$$

și

$$U = \frac{9}{8}Nk_B\theta_D + \frac{9Nk_BT^4}{\theta_D^3}\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx. \tag{19.45}$$

Din ecuațiile (19.43, 45) se obține și entropia ($S = (U-F)/T$):

$$S = \frac{12\,Nk_BT^3}{\theta_D^3}\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx - 3Nk_B\ln\left(1-e^{-\theta_D/T}\right). \tag{19.46}$$

Expresiile corespunzătoare ale capacității calorice sînt:

$$C_V = \frac{9Nk_B}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2\frac{e^{h\nu/k_BT}}{(e^{h\nu/k_BT}-1)^2}\nu^2\,d\nu \tag{19.47}$$

și

$$C_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\,dx. \tag{19.48}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd *funcțiile* Debye:

$$D_U\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx, \tag{19.49}$$

$$D_C\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\,dx, \tag{19.50}$$

care se găsesc tabelate, ecuațiile energiei interne și capacității calorice devin (pentru 1 mol, $N = N_A$):

$$U = U_0 + 3R \cdot D_U\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \tag{19.51}$$

$$C_V = 3R \cdot D_C\left(\frac{\theta_D}{T}\right). \tag{19.52}$$

Tabelul 19.4 redă o serie de valori ale *funcției* Debye $D_C(\theta_D/T)$.

Comparînd rezultatele calculate cu *modelul* Debye și cele obținute cu *modelul* Einstein, s-a constatat că pentru valori $T/\theta_D > 1/3$, valorile funcțiilor termodinamice sînt aproximativ aceleași, utilizînd $\theta_E = 0{,}72\ \theta_D$. Valoarea $\theta_E < \theta_D$ se justifică, deoarece prima este o frecvență medie de vibrație, iar cealaltă o frecvență maximă.

Tabelul 19.4

Valori ale funcției Debye, $D_C(\theta_D/T)$

$\frac{\theta_D}{T}$	$D_C\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$	$\frac{\theta_D}{T}$	$D_C\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$
0	1,00000	16	0,01896
1	0,95210	17	0,01577
2	0,82520	18	0,01325
3	0,6618	19	0,01124
4	0,50310	20	0,00973
5	0,36906	21	0,00837
6	0,26556	22	0,00726
7	0,19091	23	0,00637
8	0,13941	24	0,00562
9	0,10686	25	0,00496
10	0,07566	26	0,00440
11	0,05754	27	0,00392
12	0,04479	28	0,00354
13	0,03523	29	0,00317
14	0,02818	30	0,00288
15	0,02298		

La temperaturi joase valorile calculate cu *modelul* Debye pentru C_V diferă de cele prezise de *modelul* Einstein fiind în concordanță mai bună cu datele experimentale. Pentru temperaturi foarte coborîte ($T = 0 - 15$K) cînd $T \ll \theta_D$ limita integralelor $\theta_D/T \to \infty$ și deci:

$$-\int_0^\infty \ln(1 - e^{-x})x^2\,dx = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{x^2}{n} e^{-nx}\,dx =$$

$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} \int_0^\infty y^2 e^{-y}\,dy = 2\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{45}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Expresiile limită ale funcțiilor termodinamice devin:

$$F = U_0 - \frac{\pi^4}{5}\frac{Nk_BT^4}{\theta_D^3}; \tag{19.53}$$

$$U = U_0 + \frac{3\pi^4}{5}\frac{Nk_BT^4}{\theta_D^3}; \tag{19.54}$$

$$S = \frac{4\pi^4}{5}Nk_B\frac{T^3}{\theta_D^3}; \tag{19.55}$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\frac{T^3}{\theta_D^3}. \tag{19.56}$$

Ultima ecuație este *legea cubică* (T^3) *a lui* Debye ($C_V = aT^3$ cu a — constantă). Atît expresia limită a entropiei, cît și cea a capacității calorice sînt în concordanță cu *postulatul lui* Planck, S și C_V devenind nule la $T = 0$ K.

Pentru utilizarea practică a ecuațiilor (19.51; 19.52) este necesară cunoașterea frecvențelor ν_m, ceea ce permite calculul temperaturii caracteristice Debye (θ_D). Frecvențele ν_m se obțin din determinări experimentale de:

— temperaturi de topire a cristalelor;
— viteză de propagare a sunetului în cristale;
— coeficienți de compresibilitate ai cristalelor;
— spectre de infraroșu (IR) ale cristalelor.

Frecvența ν_m se calculează din temperatura de topire, T_t, cu *relația lui* Lindemann:

$$\nu_m = 2{,}8 \cdot 10^{12}\,(T_t/AV^{2/3})^{1/2}, \tag{19.57}$$

unde: A este masa atomică, iar V volumul atomic.

Viteza sunetului u, se utilizează în relația:

$$\nu_m = u(3N_A/4\pi V)^{1/3}. \tag{19.58}$$

Formula bazată pe densitate ρ și coeficienții de compresibilitate χ a fost stabilită de Einstein:

$$\nu_m = 3 \cdot 10^7/A^{1/3}\,\chi^{1/2}\,\rho^{1/6}. \tag{19.59}$$

În spectrele IR frecvența ν_m poate fi considerată ca frecvența radiației reziduale [19]. De menționat că valoarea frecvenței ν_m din ec. 19.57—59 este egală cu frecvența ν_E în *modelul* Einstein.

Exemplul 1. Pentru Al temperatura de topire este $T_t = 932$ K, $A = 26{,}98$, iar $\rho = 2{,}66$ g/cm^3. Din *relația lui* Lindemann (19.57) se obține $\nu_m = 7{,}6 \cdot 10^{12}$ S^{-1}. Considerînd *modelul* Einstein (deci $\nu_m = \nu_E$) rezultă $\theta_E = h\nu_E/k_B = 366$ K.

Utilizînd tabelul 17.15 pentru *funcția* Einstein, se obține pentru $T = 332$, 366 și respectiv 732 K (ec. 19.39):

$\theta_E/T = 366/332 = 1{,}1$; $f_{C,E}\,(1{,}10) = 0{,}9050$; $C_V = 5{,}43$ cal/mol. K;

$\theta_E/T = 366/366 = 1$; $f_{C,E}\,(1) = 0{,}9207$; $C_V = 5{,}52$ cal/mol. K;

$\theta_E/T = 366/732 = 0{,}5$; $f_{C,E}\,(0{,}5) = 0{,}9794$; $C_V = 5{,}86$ cal/mol K.

Exemplul 2. Pentru Cu, $\theta_D = 312{,}7$ K, folosind tabelul 19.4 cu *funcții* Debye și ec. (19.52) s-au obținut valorile C_V la diferite temperaturi din tabelul 19.5. În același tabel se dau și valorile măsurate de Giauque și Meads.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19.5

T, K	C_V, *exp.*, cal/mol.K	C_v, calc., cal/mol. K
30	0,412	0,395
40	0,901	0,870
50	1,491	1,450
100	3,821	3,810
150	4,840	4,840
200	5,325	5,300
250	5,573	5,520
300	5,667	5,650

19.3. SOLIDUL REAL. DEFECTE DE REȚEA

Față de cristalul ideal discutat în paragrafele precedente, orice *solid real* prezintă o *rețea cu defecte*, care se abate de la structura periodică.

După geometria lor, *defectele* se grupează în: *tridimensionale* (de volum), *bidimensionale*, *unidimensionale* (liniare) și *punctuale*.

Dintre *defectele de volum* fac parte *incluziunile solide*, *bulele de gaz* etc.

Defectele bidimensionale sînt constituite de toată suprafața liberă a cristalului *(dintre cristal și vid, dintre diferite faze în cristal)*, sau de *suprafețele de contact ale microcristalelor* care determină apariția zonelor de contact.

Defectele liniare, numite *dislocații*, determină proprietățile mecanice ale solidelor. Există două categorii de defecte liniare: *dislocațiile marginale* (Taylor-Orovan) și *dislocațiile elicoidale* (Bürgers). O tratare detaliată a defectelor se găsește în literatură [13, 19].

Defectele punctuale se manifestă prin *lipsa particulelor din anumite noduri ale rețelei*, *prin schimbarea reciprocă a poziției în rețea a particulelor* de natură diferită, prin formarea *cristalelor nestoechiometrice* și prin *defecte de compoziție* (semiconductori extrinseci).

În cristalele simple defectele punctate sînt de două tipuri: *defecte* Schottky și *defecte* Frenkel.

În primul caz este vorba de un *gol* (un nod vacant), apărut ca urmare a deplasărilor succesive ale atomilor către straturile exterioare ale rețelei (figura 19.6). Deplasarea începe cu formarea la suprafața cristalului ideal a unui gol, care difuzează către interior.

Defectele Frenkel apar prin deplasarea atomilor în spațiul dintre noduri (fig. 19.7). Se generează în acest fel perechi nod vacant + internod ocupat.

Defectele punctuale prezintă importanță deosebită fiind indispensabile pentru fenomenul de difuzie (vezi § 23.2), pentru conductibilitatea termică și reactivitatea chimică a solidelor.

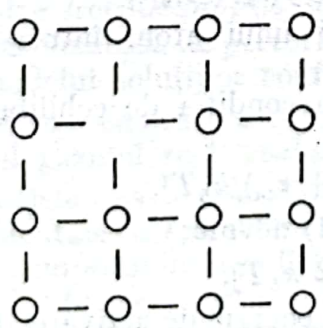


Fig. 19.6. Defect Schottky.

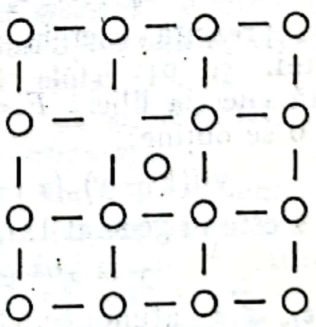


Fig. 19.7. Defect Frenkel.

Este posibilă o tratare statistică a defectelor de tip Schottky și Frankel în solide simple. Astfel, în cazul *defectelor* Schottky, probabilitatea termodinamică (ec. 14.1) este:

$$W = (N_1 + N_2)!/\, N_1!N_2!, \tag{19.60}$$

unde, N_1 este numărul de noduri ocupate; N_2 — numărul de noduri libere.

Corespunzător, entropia (ec. 14.35) este:

$$S = k_B[\ln\,(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!\,]. \tag{19.61}$$

Aplicînd aproximarea Stirling (ec. 14.6) se obține:

$$S = k_B[(N_1 + N_2)\ln\,(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]. \tag{19.62}$$

Notînd cu y raportul N_2/N_1, rezultă:

$$S = k_B N_1\,[(1 + y)\ln\,(1 + y) - y \ln y]. \tag{19.63}$$

Introducînd energia de formare a unui gol (ε_g) și contribuția la energia internă a cristalului, a unui atom dintr-un nod (ε_a), rezultă energia internă totală:

$$U = N_1\ \varepsilon_a + N_2\ \varepsilon_g = N_1\ (\varepsilon_a + y\ \varepsilon_g). \tag{19.64}$$

Energia liberă se calculează cu relația $F = U - TS$:

$$F = N_1\,(\varepsilon_a + y\varepsilon_g) - N_1\,k_B T\,[(1 + y)\ln\,(1 + y) - y \ln y]. \tag{19.65}$$

Condiția de echilibru (T și V constante) este minimul energiei libere: $(\partial F/\partial y)_{T,V} = 0$. Din (19.65) rezultă:

$$y/(1 + y) = \exp\,(-\varepsilon_g/k_B T). \tag{19.66}$$

Deoarece $y \ll 1$ și $1 + y \simeq 1$, ec. (19.66) devine:

$$y = \exp\,(-\varepsilon_g/k_B T). \tag{19.67}$$

Din ecuația (19.67) se observă că proporția golurilor y este nulă la 0 K și devine maximă la temperatura de topire a cristalului. Pentru un mol rezultă energia $E_g = N_A\,\varepsilon_g$, căreia i se atribuie sensul unei energii de activare. Pentru *defecte de tip* Frenkel se consideră analog numărul de noduri ocupate N_1 și libere N_2, dar și pozițiile dintre noduri ocupate N_3 și libere N_4. Există relațiile: $N_1 + N_2 = N$ (numărul de noduri) și $N_2 = N_3$.

Entropia este $S = k_B \ln W$, iar $W = W_1,\ W_2$, unde W_1 se referă la ocuparea nodurilor, iar W_2 la pozițiile ocupate între noduri.

Probabilitățile termodinamice sînt:

$$W_1 = (N_1 + N_2)!\,/N_1!\,N_2!\ ;\quad W_2 = (N_3 + N_4)!\,/N_3!\,N_4!. \tag{19.68}$$

Introducînd notațiile: $y = N_2/N$ și $\alpha = (N_3 + N_4)\ /\ (N_1 + N_2)$ constantă geometrică, rezultă după rearanjări:

$$S = N\,k_B[\alpha \ln \alpha - (1-y)\ln\,(1-y) - 2y \ln y - (\alpha-y)\ln\,(\alpha-y)]. \tag{19.69}$$

Energia internă este:

$$U = N\,\varepsilon_a + N_2\,\varepsilon_g + N_3\,\varepsilon_{in} = N[\varepsilon_a + y(\varepsilon_g + \varepsilon_{in})], \tag{19.70}$$

unde ε_{in} reprezintă energia asociată deplasării unui atom într-o poziție între noduri.

Rezultă energia liberă $F = U - TS$, iar din condiția de echilibru $(\partial F/\partial y)_{T,V} = 0$ se obține:

$$y^2/(1 - y)\ (\alpha - y) = \exp\,[-(\varepsilon_g + \varepsilon_{in})/k_B T]. \tag{19.71}$$

Deoarece α este în general 1, iar $y \ll 1$, ec. (19.71) devine:

$$y = \alpha^{1/2}\ \exp\,[-(\varepsilon_g + \varepsilon_{in})\ /\ 2\ k_B T]. \tag{19.72}$$

Dacă $\varepsilon_{in} \ll \varepsilon_g$, atunci ec. (19.72) conduce la o energie de activare de circa două ori mai mică decît aceea obținută în cazul *defectelor* Schottky.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 20

STAREA LICHIDĂ

În acest capitol se va face o *prezentare succintă a proprietăților de echilibru ale lichidelor și a teoriilor statistice* ale acestora. Tensiunea superficială va fi discutată în partea a VI-a iar proprietățile de *neechilibru* ale lichidelor (viscozitate, coeficient de difuzie) vor fi tratate în partea a VII-a.

20.1. PROPRIETĂȚI DE ECHILIBRU ALE LICHIDELOR

Starea lichidă prezintă caracteristici care o situează *între starea gazoasă și cea solidă*. Tratarea teoretică a stării lichide prezintă dificultăți mai mari în primul rînd datorită lipsei unui model ideal. Din acest motiv teoriile statistice ale lichidelor s-au dezvoltat în direcții distincte, funcție de un model adoptat ca înlocuitor al celui ideal. În prezent se poate considera că există *trei grupuri de teorii ale stării lichide:*

— *Teorii în care modelul adoptat este cel al gazului (model* denumit *cinetic).* Aceste teorii au apărut istoric primele, influențate de modelul gazului van der Waals. În cadrul acestor teorii se consideră că lichidele se comportă ca gaze comprimate, tranziția gaz-lichid are loc în mod continuu, iar noțiunea de „drum liber mediu" este aplicabilă și la starea lichidă.

— *Teorii în care modelul adoptat este cel al solidului (modelul* denumit *cristalin).* Aceste teorii au apărut odată cu primele studii cu raze X ale lichidelor (1927—1931), care au pus în evidență existența unei ordini în acestea.

Teoriile bazate pe modelul cristalin care au suferit o serie de îmbunătățiri și se dovedesc aplicabile în practică sînt: *modelul de rețea celulară, modelul* Lennard-Jones și Devonshire, *modelul de rețea cu clusteri, modelul golurilor, modelul tunelar, modelul structurilor semnificative* [9, 19, 29, 72, 92, 96].

— *Teoria funcțiilor de corelație* în cadrul căreia se creează o teorie proprie lichidelor. Această teorie reține ideile de bază ale celorlalte teorii și anume continuitatea tranziției gaz-lichid și existența unei ordini locale în lichide.

Trebuie menționat că aceste teorii au fost în general dezvoltate pentru lichide pure. Tratarea teoretică a soluțiilor a fost efectuată în cadrul acestor teorii, sau au fost dezvoltate teorii speciale pentru soluții.

Astfel în cadrul teoriei de rețea celulară s-a dezvoltat modelul soluțiilor strict regulare și modelul aproximării cvasi-chimice [19, 92].

Dintre *teoriile proprii soluțiilor* menționăm *modelul soluțiilor conformale,* bazat pe o metodă de perturbație și *modelul potențialului mediu,* în care se combină modelul soluțiilor conformale cu modelul celular [19, 92].

Problema centrală a tuturor *teoriilor statistice ale stării lichide* este, ca și în cazul gazului real, *evaluarea integralei de configurație.*

Modelele quasi-„cristaline" ale lichidelor sînt sprijinite de unele rezultate experimentale care se referă mai ales la temperaturi apropiate de cea de topire. Astfel, compresibilitatea lichidelor χ_T este de același ordin de mărime cu cea a solidelor (de cca 4 ori mai mare), respectiv de $10^{-6} \div 10^{-4}$ bari $^{-1}$ și cu mult mai mică decît cea a gazelor (cca 1 bar^{-1}) la presiuni moderate.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea volumul lichidelor este apropiat de cel al solidelor — creșterea de volum la topire este de 3—15% — ambele constituind o *stare condensată* a materiei.

Capacitățile calorice ale lichidului — în apropierea temperaturii de topire sînt la fel, apropiate de cele ale solidului.

Astfel la argon, C_v (lichid) $\cong 6$ cal/mol ca și la sodiul monoatomic și de două ori mai mare decît cea a gazului monoatomic.

Această comportare sugerează că componenta principală a C_v (lichid) este de natură vibrațională, pe cînd contribuția componentei de translație este neglijabilă.

Căldurile de topire sînt în general cu un ordin de mărime mai mici decît cele de vaporizare. Acestea din urmă, așa cum s-a mai arătat, pot fi aproximate cu energiile de interacțiune intermoleculare (vezi cap. 18.1), care sînt anulate la vaporizare, dar sînt numai *perturbate* la topire. În general trebuie remarcat că proprietăție de *echilibru* (termodinamice) ale lichidelor, sînt mai apropiate de solid decît de gaz. Această comportare se poate explica prin preponderența energiei de interacțiune și celei de vibrație față de energia de translație existentă în gaze.

Modelul quasi-cristalin al stării lichide se bazează tocmai pe această ipoteză.

În stare lichidă moleculele păstrează o ordonare locală în poziții de echilibru în care execută mișcări de vibrație și interacționează cu moleculele vecine. Dar ordonarea îndepărtată din cristalul solid este distrusă la topire, iar existența particulelor în pozițiile de echilibru este *temporară*, fiind posibilă *deplasarea* lor dintr-o poziție în altă poziție de echilibru prin *salturi*, sau prin *translație*.

Posibilitatea de deplasare explică *fluiditatea* lichidelor, proprietate comună cu a gazelor.

Frankel [53], — unul din fondatorii teoriei quasi-cristaline a stării lichide (1925) — explică foarte sugestiv cele două aspecte ale stării lichide menționate mai sus prin introducerea a doi parametri de timp:

τ_0 — *timpul de viață sedentară* — în care molecula este în poziție de echilibru și τ — *timpul de viață pribeagă* în care molecula se deplasează. Timpul τ, este de ordinul 10^{-12} secunde, corespunzător unei frecvențe moleculare de vibrație, pe cînd timpul τ_0, este cu cîteva ordine de mărime mai mare. Deci timpul τ_0 determină proprietățile de echilibru ale lichidului, care sînt quasi-cristaline, pe cînd τ explică fluiditatea lichidului.

Timpul macroscopic de observație a lichidului este $t \gg \tau_0$. În timpul t, au loc un număr foarte mare de deplasări moleculare și lichidul este perceput de observator ca un fluid. După sugestia lui Frenkel, dacă am avea posibilitatea să observăm lichidul la un timp t de același ordin de mărime cu τ_0, lichidul s-ar comporta ca un solid (s-ar „sparge" etc.). Dar previziunea lui Frenckel s-a realizat de fapt. Astfel, din determinări de viteză ultrasonică în lichide se poate determina compresibilitatea adiabatică χ_S, a lichidului.

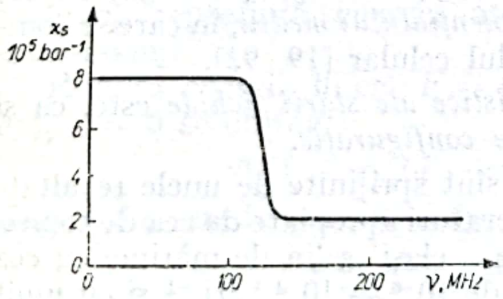


Fig. 20.1. Compresibilitatea adiabatică a lichidelor.

În figura 20.1 este ilustrată variația χ_S în funcția de frecvență ultrasonică utilizată.

Se observă că pe un interval larg de frecvențe, χ_S (lichid) rămîne constant și egal cu compresibilitatea măsurată direct prin me-

Scanned with OKEN Scanner

tode fizice directe (piezometrie). Cînd durata impulsului ultrasonic devine foarte mică, de ordinul τ_0 (de ex. 10^{-7} secunde), lichidul se comportă ca un solid și compresibilitatea determinată în acesta devine egală cu cea a solidului.

Existența unei ordonări locale este pusă în evidență și prin metoda razelor X, din care se poate determina funcția radială de distribuție $4\pi r^2\rho$, a moleculelor în lichide.

ρ reprezintă numărul mediu de molecule din unitatea de volum la distanța r de o moleculă dată, iar $4\pi r^2\rho\, dr$ este numărul de molecule conținute într-un înveliș sferic de grosime dr.

În figura 20.2 este reprezentată funcția de distribuție radială a plumbului lichid. Cele trei segmente perpendiculare pe axa distanței r, reprezintă aceeași funcție pentru plumbul solid, iar 12, 6 și 24 sînt atomii de plumb care se găsesc în prima, a doua și a treia sferă de coordinație. Linia punctată este funcția calculată $4\pi r^2\rho_0$, unde ρ_0 este numărul de molecule mediu din unitatea de volum. La solid funcția de distribuție variază discontinuu, existînd valori în care aceasta este zero și valoarea crește brusc la valorile corespunzătoare distanței interatomice din rețeaua cristalină.

Linia punctată poate descrie comportarea gazului, cînd numărul de molecule crește continuu cu distanța r, datorită mișcării total dezordonate a moleculelor.

La lichide se observă o comportare deosebită, obținîndu-se o curbă cu maxime. Primul maxim este cel mai pronunțat, iar vîrful lui este practic la aceeași distanță interatomică ca la plumbul solid, respectiv r *(solid)* = = 3,45 Å și r *(lichid)* = 3,40 Å. Din suprafața limitată de curba r_1 m r_2, se poate calcula numărul de atomi din prima sferă de coordinație, respectiv vecinii cei mai apropiați. Pentru plumbul lichid se obține $z = 11$, față de $z = 12$ în cristalul de plumb solid.

Pe măsură ce distanța r crește, maximele se estompează și distribuția radială a lichidului se suprapune peste cea a gazului. Aceste rezultate constituie deci o confirmare experimentală directă a existenței unei ordonări locale în lichide și a dispariției ordonării totale la topirea cristalului solid.

20.2. MODELUL CINETIC AL LICHIDULUI

Acest model, după cum s-a arătat, constituie o extindere a modelului gazului real, la starea lichidă.

Contribuții notabile la *dezvoltarea modelului cinetic* au adus Enskog (1921), Yvon (1935), Kirkwood și colaboratorii (1946—1954), Born și Green (1947).

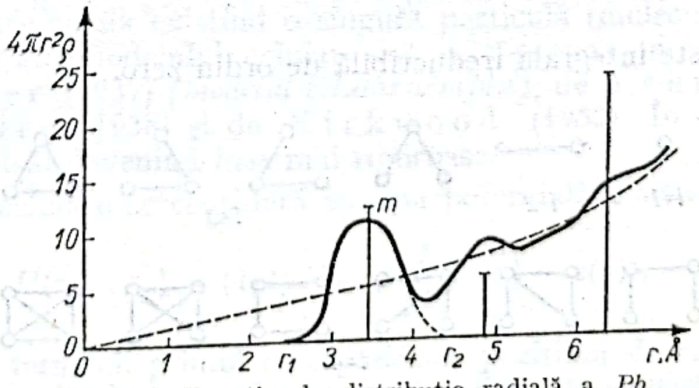


Fig. 20.2. Funcția de distribuție radială a *Pb*.

Scanned with OKEN Scanner

În capitolul 18.3 s-a prezentat modul de abordare a problemei, dar în tratare s-au introdus aproximări care nu pot fi considerate satisfăcătoare pentru lichide. Astfel expresia integralei de configurație din funcția de partiție se menține (ec. 18.41):

$$\mathcal{Z}_U = \int_q \prod_{i,j} (1 + f_{ij})\, dq, \tag{20.1}$$

cu *funcția lui* Mayer f_{ij} din ec. (18.40).

Dezvoltînd complet produsul rezultă:

$$\mathcal{Z}_U = \int_q \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j,k,l} f_{ij} f_{kl} + \ldots\right) dq. \tag{20.2}$$

Problema rezolvării integralei de configurație poate fi soluționată utilizînd de exemplu *teoria lui* Mayer bazată pe conceptul de *cluster* (1937). Prin *cluster* se înțelege un grup de molecule în care fiecare din acestea se află suficient de aproape de o altă moleculă din grup pentru a apare interacțiuni între ele. Se obișnuiește să se asocieze unui cluster un *graf* corespunzător. Notînd prin l, numărul de molecule dintr-un cluster, în figura 20.3 se prezintă grafurile clusterilor pentru $l = 1 \div 4$. Deși o moleculă singulară nu constituie de fapt un cluster, se introduce prin definiție clusterul cu $l = 1$ care corespunde fizic situației unei molecule aflate la distanță mare de toate celelalte din sistem, astfel încît nu interacționează cu acestea.

Din figura 20.3 rezultă că pentru $l = 2$ există o singură posibilitate de interacție, pentru $l = 3$ există patru posibilități, din care trei sînt echivalente și una diferită de acestea (deci două tipuri de clustere). Pentru $l = 4$ există o mulțime de posibilități de interacțiuni corespunzînd la cîteva tipuri (redate în fig. 20.3).

În principiu pot fi considerați clusteri de toate dimensiunile de la $l = 1$ la $l = N$. Dacă se notează cu n_1 numărul de clusteri formați de l molecule atunci există relația simplă:

$$N = \sum_{l=1}^{N} l \cdot n_l. \tag{20.3}$$

Integrala de configurație (20.2), se efectuează prin trecerea la integralele ireductibile β_k, corespunzătoare fiecărui tip de cluster din figura 20.3. De exemplu, pentru $l = 1$ (lipsa interacțiunii) rezultă:

$$\mathcal{Z}_U = \int_q dq = V^N \beta_0, \tag{20.4}$$

unde $\beta_0 = 1$, este integrala ireductibilă de ordin zero.

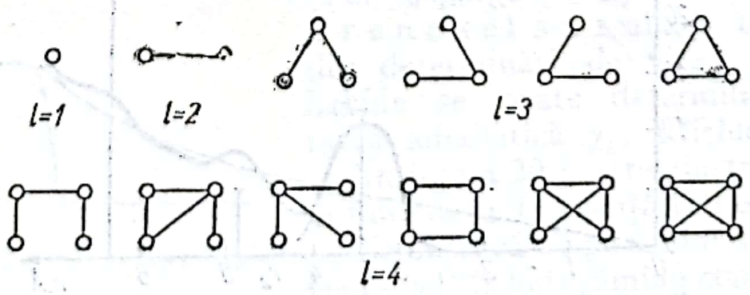


Fig. 20.3. Tipuri de clustere.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $l = 2$ (interacții perechi) rezultă:

$$\iint f_{ij}\, dq_i\, dq_j = V\beta_1, \tag{20.5}$$

unde $\beta_1 = (1/V)\iint f_{ij}\, dq_i \cdot dq_j$ este integrala ireductibilă de ordin întîi.

Se poate obține expresia integralei de configurație:

$$\mathcal{Z}_U = \left[V \exp \sum_{k=1}^{\infty} (\beta_k/(k+1)\, v^k)\right]^N, \tag{20.6}$$

unde $v = V/N$. Rezultă expresia energiei libere:

$$F_U = -k_B T \ln \mathcal{Z}_U = -k_B TN \ln V - k_B TN \sum_{k=1}^{\infty} (\beta_k/(k+1)\, v^k). \tag{20.7}$$

Ecuația de stare a lichidului se obține din $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$:

$$P = (Nk_B T/V)\left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} (k\beta_k/(k+1)\, (N/V)^k\right]. \tag{20.8}$$

Comparînd cu expresia de tip virial în volum:

$$P = (Nk_B T/V)\,[1 + B(T)/V + C(T)/V + \ldots], \tag{20.9}$$

se observă că termenul secund de virial este

$$B(T) = -N\beta_1/2, \tag{20.10}$$

pentru $k = 1$, rezultînd din interacții de tip pereche.

Coeficientul virial de ordin trei va fi $C(T) = -2\,(N^2/3)\,\beta_2$, fiind determinat de interacții între trei molecule ($l = 3$, fig. 20.3). Integralele ireductibile s-au calculat prin diferite metode [19, 37].

Modelul cinetic s-a aplicat cu rezultate bune la temperaturi ridicate, depărtate de temperatura de topire, unde, după cum se va vedea în § 20.3, modelele cristaline conduc la rezultate superioare.

20.3. MODELE CRISTALINE (CELULARE) ALE LICHIDELOR

În modelele inițiale de tip cristalin lichidul era tratat ca avînd o structură similară rețelei solidelor. Ulterior *structura lichidului a fost concepută ca o rețea celulară*, în fiecare celulă existînd o singură particulă (moleculă). Variantele mai importante ale modelului celular sînt cele propuse de Eyring și Hirschfelder (1937) *(modelul celular simplu)*, de Lennard-Jones și Devonshire (1938) și de Kirkwood (1950). În această ordine teoriile se complică, devenind însă mai riguroase.

În modelele celulare se consideră energia potențială a sistemului,

$$U(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N) = (1/2)\, N\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^{N} (\varepsilon(\vec{r}_i) - \varepsilon(0)), \tag{20.11}$$

formată din doi termeni, primul corespunzător pozițiilor de echilibru (moleculele în centrele celulelor), iar al doilea determinat de deplasările molecule-

Scanned with OKEN Scanner

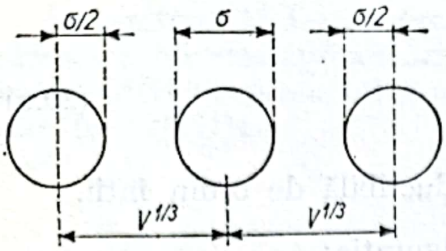


Fig. 20.4. Volumul liber în modelul celular.

lor din centrele celulelor ($\vec{r}_i = 0$) în poziții aflate la distanțele $|\vec{r}_i|$ de acestea *.

În cadrul celui mai simplu model se consideră că *molecula se poate mișca în celula sa, dar independent de celelalte molecule.* În *modele mai avansate* (de exemplu Lennard-Jones și Devonshire), se consideră în plus faptul *că între moleculele vecine pot apărea interacțiuni (potențiale).*

Integrala de configurație devine:

$$\mathcal{Z}_U = e^{-\beta N \varepsilon_0/2} \int \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} (\varepsilon(\vec{r}_i) - \varepsilon(0))\right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \tag{20.12}$$

(implicînd schimbarea de variabilă $\vec{r}_i = q_i - q_i^0$, q_i^0 fiind coordonatele centrelor celulelor).

Pentru o singură celulă se introduce o integrală corespunzătoare:

$$Z_{(i)} = \int_{v_{cel}} \exp\left(-\beta[\varepsilon(\vec{r}_i) - \varepsilon(0)]\right) d\vec{r}_i, \tag{20.13}$$

numită *integrală de configurație a unei molecule în celulă.*

Trecînd la coordonate sferice aceasta devine:

$$Z_{(i)} = 4\pi \int_0^{a/2} \exp\left[-\beta(\varepsilon(r) - \varepsilon(0))\right] r^2 \, dr, \tag{20.14}$$

a fiind distanțe între două molecule vecine (între centrele celulelor).

Integrala de configurație a sistemului ** devine:

$$\mathcal{Z}_U = N! \, e^{-\beta E_0} v_f^N, \tag{20.15}$$

cu notațiile $E_0 = (1/2) N\varepsilon_0$ și

$$v_f = 4\pi \int_0^{a/2} e^{-\beta[\varepsilon(r) - \varepsilon(0)]} r^2 \, dr, \tag{20.16}$$

unde v_f este denumit *volumul liber.* Acest concept este foarte important pentru modelele celulare. Desigur dificultatea principală constă în calculul integralei din expresia volumului liber.

Un model simplu (datorat lui Eyring și Hirschfelder) estimează volumul liber (fără a rezolva integrala) considerînd moleculele drept sfere rigide de diametru σ. Presupunînd o rețea cubică în care moleculele sînt aranjate în direcția unei axe conform figurii 20.4, se pot considera fixe moleculele din margine, cea din mijloc deplasîndu-se în volumul liber.

Dacă v este volumul mediu pentru o moleculă ($= V/N$ — volumul total raportat la numărul de molecule), rezultă distanța liberă (pe o axă)

---

* Notația vectorială $\vec{r}_i$ s-a introdus pentru a nu se confunda cu distanța (scalară) r, din expresia potențialelor de interacțiune.

** Uneori, în integrală se reține și termenul $N!$, adică se utilizează o expresie $Z'_U = Z_U/N!$

Scanned with OKEN Scanner

pentru mișcarea moleculei, $2v^{1/3} - 2\sigma$. Volumul liber va fi pentru moleculă

$$v_f = (2v^{1/3} - 2\sigma)^3 = 8(v^{1/3} - \sigma)^3, \tag{20.17}$$

iar pentru toate moleculele

$$V_f = Nv_f. \tag{20.18}$$

Pentru alte tipuri de rețele expresia se poate generaliza:

$$v_f = c^3(v^{1/3} - \sigma)^3, \tag{20.19}$$

unde c este constanta de rețea (de „împachetare" a moleculelor), poate fi dependentă de temperatură. Ecuația pentru integrala de configurație devine:

$$\mathcal{Z}_U = N!\,[c^3(v^{1/3} - \sigma)^3]^N\, e^{-\beta E_0}. \tag{20.20}$$

Din ecuația de legătură cu presiunea rezultă:

$$P = k_B T(\partial \ln \mathcal{Z}_U/\partial V)_{T,N} = Nk_B T(\partial \ln (v^{1/3} - \sigma)^3/\partial V)_{T,N} - \\ - (\partial E_0/\partial V)_{T,N}. \tag{20.21}$$

Deoarece $v = V/N$ rezultă:

$$P = Nck_B T V_f^{-1/3} V^{-2/3} - (\partial E_0/\partial V)_{T,N}. \tag{20.22}$$

O aproximare bună pentru energia E_0 (denumită energie de „rețea") se obține după H i l d e b r a n d prin identificare cu variația energiei interne de vaporizare ($\Delta^{vap}U$) care poate fi exprimată ca:

$$E_0 = -\Delta^{vap}U = -a/V, \tag{20.23}$$

unde a este o constantă (dependentă de temperatură), iar V volumul molar.

Ecuația presiunii devine (pentru $N = N_A$):

$$(P + a/V^2)V_f^{1/3}V^{2/3} = cRT \tag{20.24}$$

și este denumită *ecuația lui* E y r i n g. Constanta a poate fi identificată cu *constanta* v a n d e r W a a l s.

Înlocuind volumul liber rezultă și forma:

$$(P + a/V^2)\,(V - \sigma V^{2/3}) = RT. \tag{20.25}$$

Considerînd expresia $b = 2\pi N_A \sigma^3/3$, obținută (în cap. 18.4) pentru covolumul b din *ecuația* v a n d e r W a a l s, rezultă:

$$(P + a/V^2)\,(V - 0{,}7816\, b^{1/3}V^{2/3}) = RT, \tag{20.26}$$

care este o formă similară celei a lui v a n d e r W a a l s.

Constanta 0,7816 este corespunzătoare unei rețele celulare cubice simple. Pentru rețeaua cubic centrată valoarea constantei este 0,7163, iar la cea cubică cu fețe centrate, 0,6962. O verificare a ec. de stare (20.26) este posibilă prin compararea coeficienților de dilatare, $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ (ec. 2.40) și de compresibilitate $\chi_T = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ (ec. 2.42) calculați,

Scanned with OKEN Scanner

cu valorile experimentale. În tabelul 20.1 sînt redate valorile calculate și experimentale [72] pentru o serie de lichide. Se observă o concordanță satisfăcătoare.

Tabelul 20.1

Lichid	$\varkappa_T \cdot 10^4$, atm^{-1}		$\alpha \cdot 10^3$, K^{-1}	
	Calculat cu ec. (20.26)	*Experimental*	*Calculat cu ec.* (20.26)	*Experimental*
$(C_2H_5)_2O$	2,12	1,29	1,68	1,58
CCl_4	1,07	1,05	1,14	1,23
$CHCl_3$	1,03	1,00	1,31	1,27
C_6H_6	0,85	0,95	1,12	1,24

Utilizînd modelul celular simplu prezentat mai sus, s-au calculat o serie de proprietăți de echilibru ca presiunea de vapori, capacitatea calorică, variația de entropie la topire, constanta lui Trouton [72].

Modelul este aplicabil la temperaturi apropiate de cea de topire.

Modelul Lennard-Jones și Devonshire (*L-JD*) este mai perfecționat, lichidul fiind considerat ca o rețea celulară, centrele celulelor formînd o rețea cubică cu fețe centrate.

Moleculele se pot deplasa numai în celulele proprii, dar spre deosebire de modelul simplu, ele pot interacționa între ele. Ecuația volumului liber este (20.16). Acesta este calculat considerînd un potențial intermolecular Lennard-Jones (ec. 18.27 și fig. 18.1). Se obține astfel o ecuație de stare și se pot apoi calcula proprietăți de echilibru ale lichidelor. Modelul nu se verifică pe tot domeniul de temperaturi, în special la temperaturi ridicate (apropiate de cea critică), unde lichidele au structuri foarte diferite de cea solidă.

Îmbunătățirea modelului *L-JD* s-a făcut prin considerarea corelațiilor între moleculele din celule, în cadrul *modelului lui* Kirkwood (1956) și a *modelului celular cu clusteri* (De Boer, 1954).

Pentru a se explica scăderea densității cu temperatura s-a introdus *modelul cu goluri* (Rowlinson și Curtiss (1951)) care consideră existența unor celule neocupate (goluri) în rețea. Rezultatele obținute nu au fost în general superioare teoriei *L-JD*, deoarece golurile din lichide nu se reduc la celule neocupate, ci la domenii mai întinse. Acest fapt a condus la *modelul structurilor semnificative* (Eyring, 1958) care consideră lichidul ca rezultat al combinării proprietăților de solid și gaz.

Modelul tunelar (Barker, 1960) poate fi considerat mai apropiat de structura reală a lichidelor, dar nici acesta nu este în concordanță cu datele experimentale la temperaturi ridicate.

Tuturor acestor modele li s-au adus modificări, pentru care recomandăm consultarea bibliografiei [9,19]. Teoriile bazate pe funcțiile de corelație moleculare și dezvoltate în principal de Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood și Yvon (*BBGKY*), conduc în general la ecuații integro-diferențiale pentru funcția de distribuție radială. Foarte utilizate în aplicații sînt ecuațiile *HNC* (hypernetted chain equation) și Percus-Yevich (*PY*) pentru care se poate consulata literatura [19, 37].

Scanned with OKEN Scanner

20.4. MODELUL SOLUȚIILOR STRICT REGULARE

S-au evidențiat principalele dificultăți ale tratării statistice riguroase a lichidelor pure. Este normal să se facă deci afirmația că în tratarea soluțiilor se întîlnesc dificultăți mai mari. În cele ce urmează considerăm necesară prezentarea modelului „clasic" al soluțiilor a cărui dezvoltare completă și riguroasă se datorește lui G u g g e n h e i m și denumit *modelul soluțiilor strict regulare* [92].

Deși acest model are limitări serioase, el permite familiarizarea cu o serie de noțiuni care apar și în modele mai avansate.

Acest model este bazat pe analogia structurii soluției (și deci și lichidelor pure corespunzătoare) cu o rețea de tipul celor din cristale. Se presupune că mișcarea moleculelor se reduce la oscilații în jurul unor poziții de echilibru (ca în solide). Fiecare moleculă ocupă o singură poziție în rețea.

Rețeaua se consideră rigidă, neglijîndu-se dilatarea termică a acestuia. Se neglijează, de asemenea, modificările distanțelor intermoleculare ca urmare a procesului de amestecare. Aceasta implică $V^E = 0$, adică variația volumului la amestecare este presupusă nulă.

Se observă că toate aceste premise sînt rezonabile pentru o rețea solidă, dar sînt foarte puțin justificate pentru lichide. De aici vor rezulta și limitările acestui model.

Funcția de partiție a sistemului format de o soluție se consideră factorizabilă:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{tr}\mathcal{Z}_{in}. \tag{20.27}$$

Funcția de partiție internă $\mathcal{Z}_{in}$ este independentă de volum, energia liberă de amestecare fiind legată numai de integrala de configurație (funcția de partiție de configurație) și deci de energia potențială $U(q)$. Se presupune că energia potențială este suma a doi termeni independenți, unul corespunzînd energiei sistemului cu moleculele aflate în poziții de echilibru în rețea („energie de rețea", $U_r(q)$) și altul corespunzînd oscilației moleculelor în jurul pozițiilor de echilibru (U_{vibr}).

În acest fel funcția de partiție de configurație este factorizabilă:

$$\mathcal{Z}_U = \mathcal{Z}_U^{(rețea)} \cdot \mathcal{Z}_U^{(vibr)}, \tag{20.28}$$

admițîndu-se că numai $\mathcal{Z}_U^{(rețea)}$ depinde de compoziția sistemului (soluției) în timp ce $\mathcal{Z}_U^{(vibr)}$ nu se modifică prin amestecare.

Pentru considerarea ordinei locale se introduce cifra de coordinație, z, reprezentînd numărul de molecule din imediata vecinătate a unei molecule considerate. Pentru o soluție binară formată din N_X molecule de component X și N_Y molecule de component Y, rețeaua va avea $N = N_X + N_Y$ puncte, fiecare cu cifra de coordinație z. Atunci:

$$\textit{Numărul de interacțiuni perechi} = (1/2)\, zN$$

acestea fiind de tipul XX, YY și XY. Primele două tipuri sînt singurele existente în cazul componenților puri. Vom desemna numărul interacțiunilor perechi din fiecare tip cu N_{XX}, N_{YY} și N_{XY}. Există relațiile:

$$\begin{aligned} zN_X &= 2N_{XX} + N_{XY} \\ zN_Y &= 2N_{YY} + N_{XY} \end{aligned} \tag{20.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

Notînd energiile corespunzătoare fiecărui tip de interacțiune cu ε_{XX}, ε_{YY} și ε_{XY} (funcții de distanța între molecule, a, de exemplu $\varepsilon_{XX}(a)$) și neglijînd interacțiile cu particule mai îndepărtate, energia „rețelei" va fi:

$$U_r = N_{XX}\varepsilon_{XX} + N_{YY}\varepsilon_{YY} + N_{XY}\varepsilon_{XY}. \tag{20.30}$$

Combinînd ec. (20.30) cu (20.29) rezultă:

$$U_r = (1/2)\, zN_X\varepsilon_{XX} + (1/2)\, zN_Y\varepsilon_{YY} + N_{XY}[\varepsilon_{XY} - (1/2)\,\varepsilon_{XX} - (1/2)\,\varepsilon_{YY}] \tag{20.31}$$

În cadrul presupunerilor modelului, primii doi termeni reprezintă energiile de „rețea" ale componenților puri:

$$U_r = U_{XX} + U_{YY} + N_{XY}(\varepsilon_{XY} - (1/2)\,\varepsilon_{XX} - (1/2)\,\varepsilon_{YY}) \tag{20.32}$$

sau

$$U_r = U_{XX} + U_{YY} + N_{XY}u, \tag{20.33}$$

cu notația $u = (\varepsilon_{XY} - (1/2)\,\varepsilon_{XX} - (1/2)\,\varepsilon_{YY})$, în care reprezintă variația de energie la amestecare datorită apariției interacțiunilor pereche de tipul XY. Funcția de partiție a rețelei este:

$$\mathcal{Q}_U^{(rețea)} = \sum_{N_{XY}} \Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY})\, e^{-[U_{XX}+U_{YY}+N_{XY}u]/k_BT} \tag{20.34}$$

sau

$$\mathcal{Q}_U^{(rețea)} = e^{-\beta(U_{XX}+U_{YY})} \sum_{N_{XY}} \Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY})\, e^{-\beta N_{XY}u}, \tag{20.35}$$

unde $\Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY})$ reprezintă numărul de aranjamente (combinări) de N_X molecule X, și N_Y molecule Y care dau N_{XY} perechi de interacțiuni XY, corespunzînd degenerării din funcțiile de partiție (vezi cap. 14). Energia liberă corespunzătoare va fi:

$$F_U^{(rețea)} = -\,k_BT \ln \mathcal{Q}_U^{(rețea)} \tag{20.36}$$

și

$$F_U^{(rețea)} = U_{XX} + U_{XY} - k_BT \ln \left[\sum_{N_{XY}} \Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY})\, e^{-\beta N_{XY}u}\right]. \tag{20.37}$$

Variația de energie liberă de amestecare rezultă prin scăderea termenilor referitori la componenții puri:

$$\Delta^{am}F = -\,k_BT \ln \left[\sum_{N_{XY}} \Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY})\, e^{-\beta N_{XY}u}\right]. \tag{20.38}$$

Din ecuația (20.38) se pot obține toate proprietățile termodinamice de amestecare cu relațiile de legătură cunoscute. Calculul sumei de sub logaritm constituie problema principală a modelului. Deoarece o formulă riguroasă nu se poate obține decît în cazuri speciale vom apela la aproximări.

Înainte de a introduce una din cele mai simple aproximări vom stabili expresia sumei:

$$\sum_{N_{XY}} \Omega\,(N_X, N_Y, N_{XY}) = N!/N_X!N_Y! = (N_X + N_Y)!/N_X!N_Y!. \tag{20.39}$$

Această expresie rezultă din faptul că suma respectivă reprezintă numărul total de moduri de distribuire a N_X obiecte X și N_Y obiecte Y

Scanned with OKEN Scanner

pe $N = N_X + N_Y$ poziții (problemă bine cunoscută din analiza combinatorie).

Se poate arăta că această expresie conduce la o relație deosebit de importantă din termodinamica fenomenologică, dacă $u = 0$:

$$\Delta^{am}F = -k_B T \ln \frac{N!}{N_X! N_Y!} \tag{20.40}$$

Folosind aproximarea Stirling, $N! \cong (N/e)^N$, rezultă:

$$\Delta^{am}F = k_B T[N_X \ln (N_X/N) + N_Y \ln (N_Y/N)] \tag{20.41}$$

și înlocuind fracțiile molare $x_X = N_X/N$ și $x_Y = N_Y/N$:

$$\Delta^{am}F = k_B T[N_X \ln x_X + N_Y \ln x_Y] \tag{20.42}$$

Introducînd numerele de moli: $n_X = N_X/N_A$ și $n_Y = N_Y/N_A$ se obține ecuația termodinamică:

$$\Delta^{am}F = RT[n_X \ln x_X + n_Y \ln x_Y]$$

Deoarece soluțiile lichide sînt faze condensate care se studiază la presiune constantă se poate considera $\Delta^{am}F \cong \Delta^{am}G$. Pe de altă parte, demonstrația făcută mai sus se poate extinde foarte ușor și la soluții solide. Se regăsește astfel ecuația (7.12),

$$\Delta^{am}G = RT[n_X \ln x_X + n_Y \ln x_Y], \tag{20.43}$$

demonstrată în capitolul 7 pentru amestecuri de gaze ideale și generalizată ca o ecuație axiomatică pe care se bazează întreaga termodinamică fenomenologică a soluțiilor. Demonstrația statistică, făcută mai sus, justifică caracterul general al ecuației entalpiei libere de amestecare.

Se poate introduce la acest stadiu aproximarea denumită „aproximarea zero" care constă în substituirea în ec. (20.37) a mărimii N_{XY} cu o valoare medie $\bar{N}_{XY}$:

$$\bar{N}_{XY} = \sum_{N_{XY}} N_{XY} \Omega (N_X, N_Y, N_{XY}) / \sum_{N_{XY}} \Omega (N_X, N_Y, N_{XY}). \tag{20.44}$$

Expresia acestei valori medii rezultă pe baza următorului raționament:

— se consideră două puncte vecine în rețea, (*1*) și (*2*);

— probabilitatea ca o moleculă X să se afle în (*1*) este $N_X/(N_X + N_Y)$;

— probabilitatea ca o moleculă de Y să se afle în (*2*) este $N_Y/(N_X + N_Y)$;

— probabilitatea compusă pentru X în (*1*) și Y în (*2*) este $N_X N_Y/(N_X + N_Y)^2$;

— probabilitatea pentru situația inversă (Y în (*1*) și X în (*2*)) este, de asemenea, $N_X N_Y/(N_X + N_Y)^2$;

— probabilitatea cu care perechea de poziții (*1*) și (*2*) contribuie la N_{XY} este suma celor două situații, adică $2N_X N_Y/(N_X + N_Y)^2$;

— multiplicînd cu numărul total de interacții perechi $z(N_X + N_Y)/2$ rezultă:

$$\bar{N}_{XY} = (1/2)\, z(N_X + N_Y)\, (2N_X N_Y)/(N_X + N_Y)^2 = \\ = zN_X N_Y/(N_X + N_Y); \tag{20.45}$$

— suma din ecuația (20.38) poate fi înlocuită cu termenul maxim care corespunde lui $N_{XY} = \bar{N}_{XY}$:

$$\sum \Omega (N_X, N_Y, N_{XY}) = N!/N_X!\, N_Y!. \tag{20.46}$$

Considerînd ec. (20.46), expresia $\Delta^{am}F$ devine pentru „aproximarea zero":

$$\Delta^{am}F = -k_B T \ln (N!/N_X!\, N_Y!) + \bar{N}_{XY} u \tag{20.47}$$

și înlocuind expresia pentru $\bar{N}_{XY}$ din ec. (20.45):

$$\Delta^{am}F = k_B T[N_X \ln x_X + N_Y \ln x_Y] + zu \cdot N_X N_Y/(N_X + N_Y) \tag{20.48}$$

considerînd și expresiile (20.40, 41).

Rezultă energia liberă de exces:

$$F^E = \Delta^{am}F^{(real)} - \Delta^{am}F^{(ideal)} = zu \cdot N_X N_Y/(N_X + N_Y) \tag{20.49}$$

sau pentru un mol, $N_X + N_Y = N_A$,

$$F^E = zuN_A x_X x_Y. \tag{20.50}$$

Rezultă:

$$G^E = zuN_A x_X x_Y \quad \text{(neglijînd influența presiunii).} \tag{20.51}$$

Deoarece la soluțiile regulare se aproximează $S^E \approx 0$:

$$H^E = U^E = zuN_A x_X x_Y \quad \text{sau} \quad \text{(v. ec. 7.94)} \tag{20.52}$$
$$H^E = A x_1 x_2, \quad \text{unde} \quad A = zuN_A.$$

A fiind potențialul molar de interacțiune, acestea constituind *relațiile pentru soluțiile regulare definite de* Hildebrand (1929), pe baze empirice.

Hildebrand [71] propune o metodă simplă de evaluare a potențialului molar de interacțiune din căldurile molare de vaporizare ale substanțelor simple, λ_1 și λ_2. Pentru *energii van* der Waals această aproximare este justificată. Energiile de interacțiune simple ε_{XX} și ε_{YX} vor fi deci $\varepsilon_{XX} = 2\lambda_1/zN_A$ și $\varepsilon_{YY} = 2\lambda_2/zN_A$, iar energia ε_{XY} este calculată de Hildebrand din relația $\varepsilon_{XY} = (\varepsilon_{XX} \cdot \varepsilon_{YY})^{1/2}$ care este justificată de proporționalitățile $\varepsilon_{XX} \sim \alpha_X^2$, $\varepsilon_{YY} \sim \alpha_Y^2$ și $\varepsilon_{XY} \sim (\alpha_X \alpha_Y)$, unde α_i sînt polarizabilitățile moleculare (v. § 18.1).

Se obține $\varepsilon_{XY} = 2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}/zN_A$.

Deci

$$u = 2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}/zN_A - \lambda_1/zN_A - \lambda_2/zN_A = (\lambda_1^{1/2} - \lambda_2^{1/2})^2/zN_A \tag{20.53}$$

$$A = zN_A u = (\lambda_1^{1/2} - \lambda_2^{1/2})^2 \tag{20.54}$$

și

$$H^E = (\lambda_1^{1/2} - \lambda_2^{1/2})^2 x_1 x_2. \tag{20.55}$$

Hildebrand a propus și o variantă a ecuației (20.55) în care, în locul fracțiilor molare sînt utilizate fracțiile volumetrice.

$$\psi_1 = x_1 V_1/(x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad \text{și} \quad \psi_2 = x_2 V_2/(x_1 V_1 + x_2 V_2), \tag{20.56}$$

unde V_1 și V_2 sînt volumele molare ale componenților, iar V volumul total. Ec. (20.55) devine:

$$H^E = \psi_1 \psi_2 V[(\lambda_1/V_1)^{1/2} - (\lambda_2/V_2)^{1/2}]^2. \tag{20.57}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuațiile (20.55) și (20.57) prezic numai abateri pozitive de la idealitate, ceea ce se confirmă de obicei cînd ambii componenți sînt molecule nepolare (v. tabelul 20.2). În multe cazuri însă potențialul u, poate fi exoterm: sistem moleculă polară + moleculă nepolară, amestecuri chiar foarte simple de săruri topite etc.

Prezentarea detaliată a altor teorii statistice ale soluțiilor poate fi găsită în literatură [19, 92].

Tabelul 20.2

Verificarea ecuației (20.57) *pentru soluția* $SiCl_4$ (*1*) + CCl_4 (*2*)

x_1	0,1840	0,2680	0,5647	0,6594	0,8613
H^E_{exp} cal/mol	19,1	20,9	32,3	32,2	15,8
H^E_{calc} cal/mol	18,3	23,5	28,0	25,2	13,0

Scanned with OKEN Scanner

Partea a VI-a

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

La studiul echilibrului între faze (partea a III-a) au fost neglijate proprietățile specifice ale suprafețelor de separație dintre faze. Funcțiile termodinamice, pentru sistemele eterogene, au fost considerate aditive și dependente numai de parametrii de stare și de numărul de moli.

Deoarece la contactul dintre faze, stratul superficial, cu o grosime de ordinul razei de interacțiune moleculară (10^{-7} cm), are proprietăți deosebite de cele ale fazelor în contact, pentru sistemele cu suprafețe de contact mari trebuie să se țină seama și de influența suprafeței asupra mărimii funcțiilor termodinamice.

Această influență va fi cu atît mai mare cu cît raportul S/V va fi mai mare. Acest raport crește dacă una dintre faze, *numită faza dispersată*, se găsește răspîndită ca particule mici în altă fază continuă, numită *mediu de dispersie*.

Sistemele disperse pot fi clasificate atît după starea de agregare a mediului de dispersie și a fazei disperse cît și după gradul de divizare al fazei disperse.

În tabelul următor este prezentată clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a fazelor:

Mediul de dispersie (faza continuă)	*Fază dispersată (dispersoidul)*	*Interfață caracteristică*	*Denumirea*
1	2	3	4
Lichid	Solid	*l-s*	Soli, suspensii
	Lichid	*l-l*	Emulsii
	Gaz	*l-g*	Emulsii gazoase, spume
Solid	Solid	*s-s*	Soli solizi, pirosoli
	Lichid	*s-l*	Incluziuni minerale, geluri
	Gaz	*s-g*	Bureți și spume solide, geluri uscate
Gaz	Solid	*g-s*	Aerosoli, fum
	Lichid	*g-l*	Ceață
	Gaz	*g-g*	Amestecuri moleculare, (soluții)

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de divizare, sau gradul de dispersie D, redat prin valoarea reciprocă a diametrului particulei d : $D = 1/d$ (exprimat de obicei în cm^{-1}) permite, de asemenea, clasificarea sistemelor după cum urmează:

Grupa	D, cm^{-1}	d, cm	*Caracteristicile particulelor disperse*
I Cu grad mic de dispersie (dispersii simple)	$< 10^5$	$> 10 - 5$ (> 100 mμ)	Nu trec prin hîrtie de filtru cu pori mici; sedimentează vizibil; nu dializează și nu difuzează; sînt vizibile la microscopul obișnuit.
II Cu dispersie coloidală (dispersoide)	$10^5 - 10^7$	$10^{5-} - 10^{-7}$ (100 — 1 mμ)	Trec prin cele mai fine filtre dar sînt reținute de ultrafiltre; nu sedimentează vizibil; nu dializează și difuzează foarte puțin, sînt vizibile numai la ultramicroscop.
III Cu dispersie moleculară și ionică (disperside)	> 107	$< 10^{-7}$ (< 1 mμ)	Trec prin toate filtrele, nu sedimentează; dializează și difuzează ușor; nu sînt vizibile nici la ultramicroscop.

Sistemele disperse din grupa a treia, soluțiile, au fost studiate în partea a II-a.

Sistemele disperse din grupa a II-a, numite *sisteme coloidale* sau *coloizi*, datorită importanței deosebite pe care o au atît în tehnică cît și în biologie, fac obiectul unei discipline științifice independente, *Chimia coloidală* [4].

Din grupa întîi a sistemelor disperse, dispersiile simple cu grad dispersie $D \simeq 10^3 \ldots 10^5$ cm^{-1} (suspensii, emulsii, spume), deși prezintă o serie de proprietăți specifice, se apropie în foarte multe privințe de coloizi și din această cauză sînt studiate tot în cadrul *chimiei coloidale*.

Proprietățile suprafețelor fazelor în contact (interfețelor) au un rol determinant nu numai în chimia coloidală ci și în alte fenomene: *tensiune superficială, fenomene capilare, adsorbție* etc., fenomene care fac obiectul părții a VI-a a prezentului curs.

Capitolul 21

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

21.1. PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE DE SUPRAFAȚĂ

Proprietățile diferite ale stratului superficial al lichidului față de cele ale întregii faze, pot fi explicate calitativ în modul următor: de exemplu, în sistemul lichid-vapori moleculele din interiorul lichidului suferă, din partea moleculelor înconjurătoare, atracții egale în toate direcțiile, deci care au rezultante nule, în timp ce *moleculele stratului superficial suferă o atracție mai mare din partea moleculelor de lichid decît din partea moleculelor de gaz.* Rezultantele acestor *forțe sînt normale la suprafață* și *îndreptate spre interiorul lichidului.* Ele au *tendința de micșorare a interfeței con-*

Scanned with OKEN Scanner

ferind stratului superficial proprietăți de membrană elastică. Pentru mărirea suprafeței de separare este necesar un consum de energie.

Să considerăm un sistem format din 2 faze (lichid și vapori) și c componenți, la echilibru. Acest sistem se poate analiza termodinamic considerînd și influența stratului superficial. Pentru aceasta se introduce conceptul lui Gibbs de *suprafață de separare.* Aceasta este o suprafață precis definită geometric care se află în stratul superficial dintre cele două faze notate ' și ''. Se definesc mărimile termodinamice ale stratului superficial prin relațiile:

$$U^s = U - (U' + U'') \quad (21.1); \quad S^s = S - (S' + S'') \qquad (21.1, a);$$

$$F^s = F - (F' + F'') \quad (21.1, b); \quad G^s = G - (G' + G'') \qquad (21.1, c);$$

$$n_i^s = n_i - (n_i' + n_i''), \qquad (21.1, d)$$

unde U, S, F, G, n_i sînt mărimile corespunzătoare sistemului real în prezența stratului superficial, iar sumele din paranteze se referă la un sistem ipotetic în care cele două faze sînt complet uniforme pînă la suprafața de separare. S-au definit în acest mod excesele de energie, de entropie etc., la contactul dintre faze, în stratul superficial. Prin împărțirea cu suprafața s, se definesc excesele superficiale:

$$U_s = U^s/_s; \; S_s = S^s/_s; \; F_s = F^s/_s; \; G_s = G^s/_s; \; \Gamma_i = n_i^s/_s. \qquad (21.2)$$

Mărimile stratului superficial, U^s etc. sînt determinate parțial de starea sistemului și parțial de suprafața imaginară de separare introdusă în regiunea neomogenă de interfață. Aceste cantități depind de modificări în poziția și forma suprafeței de separare, s, și de razele de curbură principale. Dacă grosimea stratului superficial este mică în comparație cu razele de curbură, variația funcției U^s este:

$$\mathrm{d}U^s = T\mathrm{d}S^s + \sigma \mathrm{d}s + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^s, \qquad (21.3)$$

unde tensiunea superficială este definită prin relația:

$$\sigma = (\partial U^s/\partial s)S^s, n_i^s, \qquad (21.4)$$

Tensiunea superficială este o mărime intensivă analoagă presiunii dintr-o fază obișnuită. Unitățile ei vor fi de energie pe unitate de suprafață (J/m^2, erg/cm^2) sau forță pe unitate de lungime (N/m, dyn/cm).

Energia liberă a stratului superficial este:

$$F^s = U^s - TS^s. \qquad (21.5)$$

Din ec. (21.3) și (21.5) rezultă:

$$\mathrm{d}F^s = -S^s \,\mathrm{d}T + \sigma \mathrm{d}s + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^s. \qquad (21.6)$$

Din ec. (21.6) rezultă:

$$\sigma = (\partial F^s/\partial s)_T, n_i^s, \qquad (21.6.a)$$

σ este lucrul izoterm de formare a unității de suprafață a stratului superficial.

Entalpia liberă se definește:

$$G^s = U^s - TS^s - \sigma s. \qquad (21.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

Combinînd ecuațiile (21.7) și (21.3) rezultă:

$$dG^s = -S^s\,dT - s\,d\sigma + \sum_i \mu_i\,dn_i^s. \tag{21.8}$$

De observat că aceste ecuații sînt similare celor din cazul sistemelor în care nu s-a considerat efectul interfeței (v. § 5.6) cu deosebirea formală că suprafața și tensiunea superficială înlocuiesc volumul și presiunea. Ca și la sisteme în care s-a neglijat tensiunea superficială funcția entalpie liberă [vezi ec. (5.56)] este:

$$G^s = \sum_i n_i^s \mu_i. \tag{21.9}$$

Diferențiind ec. (21.9) și combinînd-o cu ec. (21.8) rezultă:

$$S^s\,dT + s\,d\sigma + \sum_i n_i^s\,d\mu_i = 0. \tag{21.10}$$

Ecuația (21.10) este analogul superficial al *ecuației* Gibbs-Duhem [(v. ec. (1.16.*a*)]. Împărțind prin suprafața s și considerînd definițiile (21.2) rezultă:

$$S_s\,dT + d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \tag{21.11}$$

Pentru condiții izoterme, ecuația (21.11) devine:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i\,d\mu_i, \tag{21.12}$$

care este denumită *izoterma de adsorbție* Gibbs.

Acest mod de tratare termodinamică a tensiunii superficiale este datorat lui Gibbs. Există și o altă teorie termodinamică care introduce tensiunea superficială pe baza conceptului de *fază superficială*. Această teorie a fost propusă de Guggenheim [32].

Pe baza acestui concept entalpia liberă, G, va fi funcție de T, P și de suprafața s, a sistemului. Deci:

$$dG_{T,P} = (\partial G/\partial s)_{T,P}\,ds, \tag{21.13}$$

iar

$$(\partial G/\partial s)_{T,P} = \sigma = G_\sigma, \tag{21.14}$$

G_σ reprezintă entalpia liberă superficială egală cu tensiunea superficială.

Deci, în *teoria* lui Guggenheim, tensiunea superficială este variația entalpiei libere la mărirea suprafeței cu un cm², la T și P constante.

Deoarece starea cea mai stabilă a unui sistem corespunde stării sale energetice minime, sistemele vor evolua spontan în sensul micșorării suprafeței libere. Astfel, o picătură de lichid ia forma sferică, sfera avînd suprafața minimă pentru un volum dat.

Convențional, valorile tensiunilor superficiale ale lichidelor se referă la interfața lichid-aer saturat cu vaporii lichidului respectiv ($P = 1$ atm).

În tabelul 21.1. sînt date valorile tensiunilor superficiale pentru cîteva lichide.

Tabelul 21.1

Tensiunea superficială a unor lichide

Lichide moleculare			*Lichide ionice*			*Lichide metalice*		
Lichidul	*T*,°C	σ,dyn/cm	*Lichidul*	T,°C	σ, dyn/cm	*Lichidul*	T,°C	σ,dyn/cm
Apă	20°C	72,8	NaCl	802	111,53	Cupru	1120	1280
Benzen	20°C	28,88	KCl	770	98,88	Argint	970	920
Acetonă	20°C	23,32	RbCl	715	98,48	Aur	1070	1127
Nitrobenzen	20°C	41,8	CsCl	646	92,46	Zinc	420	750
Cloroform	20°C	27,1	NaBr	750	99,55	Mercur	20	465
Tetraclorură de carbon	20°C	26,8	KBr	735	89,29	Fier	1550	1788
Sulfură de carbon	20°C	33,5	RbBr	685	100,73	Cobalt	1550	1886
			CsBr	636	83,35	Nichel	1550	1934

Tensiunea superficială a lichidelor moleculare, cu excepția apei, este mult mai mică decît 100 dyn/cm. Apa, datorită punților de hidrogen, are o tensiune superficială mare (72,8 dyn/cm), Metalele topite au tensiuni superficiale mult mai mari decît celelalte lichide.

Experimental tensiunea superficială se determină prin metoda ascesiunii capilare (§ 21.5.2), metoda stalagmometrică, metoda smulgerii inelului etc.

Tensiunile superficiale care apar la contactul solid-gaz, lichid-lichid, solid-lichid sînt denumite *tensiuni interfaciale.*

Tensiunile superficiale ale solidelor sînt proporționale cu energiile de rețea. Deci, cristalele atomice și ionice au cele mai mari tensiuni superficiale, iar cele mai mici tensiuni superficiale le au cristalele moleculare.

Valorile tensiunilor interfaciale ale lichidelor sînt mai mici decît valorile tensiunilor superficiale ale lichidelor pure, dacă la interfață se exercită forțe de atracție între lichidele în contact. De exemplu, în cazul sistemului nitrobenzen-apă, pentru componenții puri, tensiunile superficiale la 20°C sînt respectiv egale cu 41,8 și 72,8 dyn/cm, iar teniunea interfacială este 24,7 dyn/cm.

Cînd la interfața lichid-lichid forțele de atracție moleculară sînt slabe, tensiunea interfacială a lichidelor are o valoare intermediară între valorile tensiunilor superficiale ale lichidelor pure.

Calculul tensiunilor interfaciale se poate efectua pe baza *regulei lui* A n t o n o f f. Conform acestei reguli la contactul dintre două lichide nemiscibile, sau parțial miscibile, A și B, tensiunea interfacială $\sigma_{A,B}$, va fi dată de diferența dintre tensiunile superficiale ale lichidelor dacă sînt nemiscibile, sau ale soluțiilor lor reciproc saturate dacă sînt parțial miscibile:

$$\sigma_{A,B} = \sigma_B - \sigma_A, \text{ cu condiția } \sigma_A < \sigma_B. \qquad (21.15)$$

Valoarea tensiunii interfaciale pentru sistemul apă-benzen, calculată cu *regula lui* A n t o n o f f, ținînd seama de valorile tensiunilor superficiale ale soluțiilor reciproc saturate, σ_B (apă saturată cu benzen) = 63,2 dyn/cm și σ_A (benzen saturat cu apă) = 28.8 dyn/cm este:

$$\sigma \text{ apă-benzen} = 63{,}2 - 28{,}8 = 34{,}4 \text{ dyn/cm},$$

valoare perfect concordantă cu cea experimentală (34,4 dyn/cm).

În cazul interfeței cristal-topitură, tensiunea interfacială $\sigma_{s,l}$ este diferită față de tensiunea superficială a metalului topit, σ_l. Valorile $\sigma_{s,l}$ pentru metale sînt mult mai mici decît σ_l; De exemplu, în cazul argintului topit σ_l = 920 dyn/pe cm (t = 970°C), iar tensiunea interfacială $Ag_s - Ag_l$, $(\sigma_{s,l})$ = 47,0 dyn/cm

Scanned with OKEN Scanner

(temperatura de topire a Ag fiind 960°C). Calculul tensiunilor interfaciale $\sigma_{s,l}$ se efectuează pe baza unor relații empirice. De exemplu:

$$\sigma_{s,l} = \sigma_l(\Delta^t H/\Delta^v H)\,(0{,}956 + aT/\sigma_l + 5/6kP), \qquad (21.16)$$

unde: σ_l este tensiunea superficială a lichidului (topiturii); $\Delta^t H$ — căldura molară de topire; $\Delta^v H$ — căldura molară de vaporizare; a — coeficientul termic al tensiunii superficiale $(\partial\sigma/\partial T)$; k — constanta caracteristică unei clase de substanțe (de ex. pentru metale $k \geqslant 4$); $P - \Delta V/V$.

21.2. VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE CU TEMPERATURA

Derivînd ecuația (5.27) în raport cu suprafața, s, se obține:

$$(\partial G/\partial s)_{T,P} = (\partial H/\partial S)_{T,P} + T\,[(\partial/\partial s)\,(\partial G/\partial T)_P]_T. \qquad (21.17)$$

În această ecuație $(\partial H/\partial s)_{T,P} = H_\sigma$, este entalpia superficială *(entalpia unității de suprafață)*. Conform ecuației (21.14) $(\partial G/\partial s)_{T,P} = \sigma$; deci:

$$(\partial/\partial s)\,(\partial G/\partial T)_P]_T = (\partial\sigma/\partial T)_P, \text{ iar } \sigma = H_\sigma + T\,(\partial\sigma/\partial T)_P. \qquad (21.18)$$

Deoarece $(\partial G/\partial T)_P = -S$ și $(\partial\sigma/\partial T)_P = -S_\sigma$, entropia superficială, relația (21.18) poate fi scrisă și în forma: $\sigma = H_\sigma - TS_\sigma$. (21.19)

Fiindcă volumul nu se modifică, entalpia superficială H_σ, este egală cu energia superficială $U_\sigma (H_\sigma = U_\sigma)$.

Din ecuația (21.18):

$$H_\sigma = \sigma - T\,(\partial\sigma/\partial T)_P. \qquad (21.20)$$

$H_\sigma > 0$, urmează că $(\partial\sigma/\partial T) < 0$, fapt constatat experimental.

Cunoscînd tensiunea superficială a apei la 20°C, $\sigma = 72{,}8$ erg/cm² și $(\partial\sigma/\partial T) = -0{,}2$ erg/cm² grad, rezultă, la 298°, următoarea valoare a energiei superficiale:

$$H_\sigma = 72{,}8 + 298 \cdot 0{,}2 = 132{,}4 \text{ erg/cm}^2 = 3{,}28 \cdot 10^{-6} \text{ cal/cm}^2.$$

La o variație a suprafeței cu aproximativ 30 m^2 ar corespunde o valoare a energiei superficiale de *aproximativ o calorie.*

Relația (21.20) integrată, poate fi utilizată pentru calcularea variației tensiunii superficiale cu temperatura, dacă se cunoaște $H_\sigma = f(T)$ și o valoare a tensiunii superficiale la o anumită temperatură, pentru determinarea constantei de integrare, I. Ecuația integrată este:

$$\sigma = -T\int \frac{1}{T^2} H_\sigma\,dT + IT. \qquad (21.21)$$

Variația tensiunii superficiale a lichidelor cu temperatura este redată, de asemenea, și pe baza unor relații empirice dintre care citățm [82].

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T_r)^{\frac{11}{9}}, \qquad (21.22)$$

unde σ_0 reprezintă tensiunea superficială ipotetică a lichidului subrăcit la 0 K și T_r — temperatura redusă, este T/T_{critic}.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea σ_0 poate fi obținută din ecuația:

$$\sigma_0 V_0^{2/3}/Te = 1{,}86 + 1{,}18\ \omega, \tag{21.23}$$

unde: V_0 este volumul molar ipotetic la 0K calculat din d_0 (densitatea la 0 K), T_c — temperatura critică și ω — „factor acentric" definit de relația: $\omega = -\log(P_s/P_c) - 1$; P_s — este presiunea de vapori la $T_r = 0{,}700$; P_c — presiunea critică. (21.24)

ω exprimat astfel are valoarea 0 pentru moleculele sferice.

Fluidele normale au valori mici pozitive pentru ω. ω este numit „factor acentric" deoarece măsoară deviația funcției de potențial intermolecular față de cel al moleculelor sferice.

E ö t v ö s stabilește că *variația entalpiei libere superficiale molare scade proporțional cu temperatura, anulîndu-se la* T_c. Constanta de proporționalitate, k_E, este numită *constanta lui* E ö t v ö s.

Regula lui E ö t v ö s poate fi stabilită considerînd că un mol de lichid, cu volumul V, ocupă un cub. Latura cubului este $l = \sqrt[3]{V}$, iar suprafața $S = V^{2/3}$. Variația entalpiei libere superficiale molare, ΔG, conform relației (21.13) este: $\Delta G = \sigma V^{2/3}$, iar scăderea acesteia cu temperatura, $-\mathrm{d}(\Delta G)$, va fi proporțională cu $\mathrm{d}T$ prin intermediul constantei k_E:

$$-\mathrm{d}(\Delta G) = -\mathrm{d}(V^{2/3}\sigma) = k_E\,\mathrm{d}T. \tag{21.25}$$

Prin integrare nedefinită se obțin:

$$-\sigma V^{2/3} = k_E T + Cl. \tag{21.26}$$

La $T = T_c$, $\sigma = 0$, și $Cl = -k_E T_c$.

Se obține *ecuația lui* E ö t v ö s:

$$\sigma V^{2/3} = k_E(T_c - T). \tag{21.27}$$

R a m s a y și S h i e l d s, ținînd seama de faptul că σ se anulează cu cîteva grade înainte de T_c, corectează relația (21.27) cu corecția δ care are valoarea $4 \div 6$:

$$\sigma V^{2/3} = k_E(T_c - T - \delta). \tag{21.28}$$

k_E, pentru lichidele normale (moleculare neasociate) are valoarea 2,12 erg/grd · mol $^{2/3}$. Valori mai mici ale *constantei lui* E ö t v ö s indică o asociere între moleculele lichidului. Ca urmare a desfacerii asocierilor cu creșterea temperaturii și k_E crește cu T. În cazul moleculelor cu formă alungită și cu mase moleculare mari, cum ar fi tristearina, tripalmitina, k_E are valori mari: 6,75, respectiv 5,55. Aceste valori sînt atribuite orientării perpendiculare a moleculelor pe suprafața lichidului, fapt care are ca efect o suprafață molară ($V^{2/3}$) mică, deci k_E mare. Creșterea temperaturii distruge ordinea stratului superficial și k_E scade.

21.3. VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE CU DENSITATEA. PARACHORUL

B a c i n s k i (1921) și M a c L e o d (1923) dau următoarea relație empirică de variație a tensiunii superficiale cu densitatea:

$$K = \sigma/(\rho_l - \rho_v)^4, \tag{21.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: K este o constantă care depinde de natura lichidului, iar ρ_l și ρ_v sînt densităţile corespunzătoare lichidului şi vaporilor.

La temperaturi îndepărtate de T_c, $\rho_v \ll \rho_l$ şi relaţia (21.29) devine:

$$K = \sigma/\rho_l^4. \tag{21.30}$$

Sugden (1929) transpune relaţia (21.30) în forma:

$$P = M\sigma^{1/4}/\rho_l = V\sigma^{1/4}, \tag{21.31}$$

unde: P, este o constantă dependentă de natura substanţei, denumită de Sugden *parachor*; M — masa moleculară a substanţei, iar M/ρ_l — volumul molar al substanţei în fază lichidă.

Parachorul reprezintă volumul molar al lichidului, la valoare unitară a tensiunii superficiale.

Sugden a arătat că parachorul molar, P, se compune aditiv din incremente atomice, P_A şi de legătură P_λ:

$$P = \Sigma P_A + \Sigma P_\lambda. \tag{21.32}$$

Valorile numerice ale cîtorva incremente de parachor sînt date în tabelul 21.2.

Tabelul 21.2

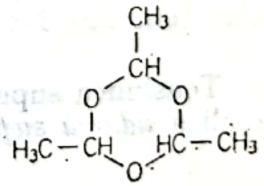
Incremente de parachor

Atom	P_A	*Legătură*	P_λ
C	4,8	Legătură triplă	46,6
H	17,1	Legătură dublă	23,2
N	12,5	Ciclu cu patru atomi	11,6
O	20,0	Ciclu cu cinci atomi	8,5
S	48,2	Ciclu cu şase atomi	6,1

De exemplu, în cazul acetaldehidei care se prezintă în stare lichidă ca trimer $(CH_3CHO)_3$ (paraldehidă), sînt posibile două structuri: una liniară *I* şi una ciclică *II*.

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - CHO,$$

I



II

Parachorul corespunzător formulei *I* este:

$$P_I = 6 \times 4{,}8 + 12 \times 17{,}1 + 3 \times 20 + 23{,}2 = 317{,}2.$$

Parachorul corespunzător formulei *II* este:

$$P_{II} = 6 \times 4{,}8 + 12 \times 17{,}1 + 3 \times 20 + 6{,}1 = 300{,}1.$$

Cunoscînd σ și ρ_l, pe baza relației (21.31) se obține $P = 298{,}7$, valoare apropiată de P_{II}, ceea ce arată că paraldehida are o structură ciclică.

21.4. VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE CU VISCOZITATEA, PRESIUNEA ȘI COMPRESIBILITATEA

Dependența tensiunii superficiale de viscozitate poate fi obținută plecînd de la relația dintre viscozitate, η, și densitate, ρ_l,:

$$\eta = a\rho_l/(1 - b\rho_l), \tag{21.33}$$

relație în care a și b reprezintă două constante; și de la relația (21.30) transpusă în forma:

$$K^* = \sigma^{1/4}/\rho_l. \tag{21.34}$$

Înlocuind în relația (21.33) densitatea și expresia din (21.34) se obține relația dintre tensiune superficială și viscozitate:

$$\eta = a\sigma^{1/4}/(K^* - b\sigma^{1/4}). \tag{21.35}$$

Presiunea care se exercită asupra unui lichid acționează asupra tensiunii sale superficiale în același sens în care acționează și presiunea internă. Deoarece, în cazul lichidelor, presiunea internă are valori foarte mari, *presiunea externă va influența valoarea tensiunii superficiale numai cînd va fi de același ordin de mărime cu presiunea internă.*

Compresibilitatea fluidelor a fost corelată cu tensiunea superficială plecînd de la constatările experimentale referitoare la variația cu temperatura a acestor mărimi. În timp ce σ scade cu T devenind zero la T_c, χ (coeficientul de compresibilitate) la aceeași temperatură crește tinzînd către infinit, deci se consideră că între σ și χ există relația:

$$\sigma = (A/\chi)^{1/\tau}. \tag{21.36}$$

A și τ sînt două constante dependente de natura lichidului. Pentru multe lichide organice $1/\tau$ variază între 0,53 și 0,62 și A între 0,18 și 0,3.

21.5. FENOMENE CAPILARE

Tensiunea superficială determină *fenomenele capilare*. Dintre acestea vom analiza *udarea suprafețelor* și *ascensiunea și depresiunea capilară*.

21.5.1. UDAREA SUPRAFEȚELOR

Suprafața unui solid poate fi udată sau nu de un lichid. *Suprafețele udate* de un lichid sînt *liofile* pentru lichidul respectiv (în cazul apei *hidrofile*), iar *cele neudate* sînt *liofobe* (respectiv *hidrofobe*).

Scanned with OKEN Scanner

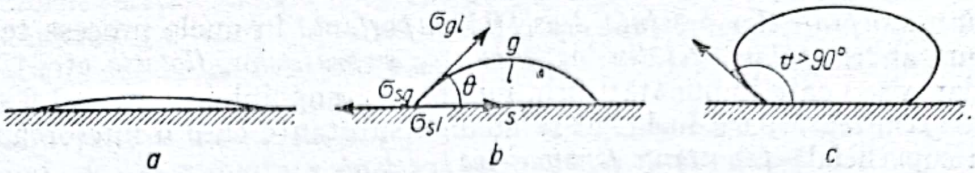


Fig. 21.1. Forma unei picături de lichid pe o suprafață plană solidă.

Picătura de lichid pusă pe o suprafață solidă se întinde pînă la o anumită limită, numită *perimetru de umectare*.

Unghiul format între tangentele suprafețelor care vin în contact numit *unghi de racord* (θ), poate servi ca măsură a udării.

Udarea totală corespunde unui unghi $\theta = 0$, (fig. 21.1, *a*), udarea parțială corespunde unui unghi $\theta < \frac{\pi}{2}$; (fig. 21.1 *b*), iar neudarea corespunde unui unghi $\theta > \frac{\pi}{2}$ (fig. 21.1, *c*).

Tensiunile superficiale sînt forțe orientate tangențial la interfaze. La echilibru suma vectorială a acestor forțe trebuie să fie nulă. Prin urmare:

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{l,g} \cos\theta + \sigma_{s,l}. \tag{21.37}$$

Din această relație rezultă:

$$\cos\theta = (\sigma_{s,g} - \sigma_{s,l})/\sigma_{l,g} = \sigma_a/\sigma_{l,g}, \tag{21.38}$$

σ_a, reprezintă lucrul de udare a unității de suprafață, se numește *tensiune de adeziune*:

$$\sigma_a = \sigma_{s,g} - \sigma_{s,l}. \tag{21.39}$$

Ținînd seama de relațiile (21.38) și (21.39) și de faptul că $\sigma_{l,g} = \sigma$, pentru tensiunea de adeziune rezultă relația:

$$\sigma_a = \sigma \cos\theta. \tag{21.40}$$

Relația (21.38) este cunoscută sub numele de *relația celor trei tensiuni*, sau *relația* Young.

Conform relației (21.38) cînd $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$ și

$$\sigma_{l,g} = \sigma_{s,g} - \sigma_{s,l} = \sigma_a. \tag{21.41}$$

Deci, dacă tensiunea superficială a lichidului este egală sau mai mică decît tensiunea de adeziune, udarea este completă.

În cazul în care $\theta = \pi$, ($\cos\theta = -1$) rezultă:

$$\sigma_{s,l} = \sigma_{s,g} + \sigma_{l,g}, \tag{21.42}$$

iar neudarea este completă.

Cazurile întîlnite cel mai frecvent în practică corespund unor valori intermediare ale unghiului θ. Pentru $\theta < \frac{\pi}{2}$ corespund diverse grade de udare și pentru $\theta > \frac{\pi}{2}$ diverse grade de neudare.

Scanned with OKEN Scanner

Udarea suprafețelor prezintă deosebită importanță în unele procese tehnologice cum ar fi: *spălarea țesăturilor, curățirea suprafețelor, flotația* etc.

Udarea se poate îmbunătăți prin micșorarea unghiului de racord θ. Acest lucru se realizează dacă în lichid se adaugă substanțe care îi micșorează tensiunea superficială *(substanțe tensioactive)*.

În cazul spălării, în industria textilă, săpunurile și diverșii detergenți măresc gradul de udare a fibrelor de către apă micșorînd σ_{H_2O}. Astfel σ_{H_2O} este 72,8 dyn/cm la 20°C, iar σ (apă + săpun) variază între 25—30 dyn/cm.

În procesele de îmbogățire a minereurilor prin flotație, minereul măcinat este introdus în apă care conține umectanți și spumanți. Sterilul, format în general din silicați sau carbonați, este udat complet și se depozitează la fundul băilor de spălare, iar minereul util (cum ar fi sulfurile metalice) nu este udat și aderă la bulele de aer care se barbotează și se adună în spumă, la suprafața băii. Se realizează astfel, concentrarea minereului util în spumă.

21.5.2. ASCENSIUNEA ȘI DEPRESIUNEA CAPILARĂ

La introducerea unui tub capilar perpendicular pe o suprafață mare, plană, de lichid (fig. 21.2) nivelul lichidului se poate ridica în tub, această ridicare purtînd numele de *ascensiune capilară* (fig. 21.2, *a*) sau *poate coborî* coborîrea numindu-se *de presiune capilară* (fig. 21.2, *b*).

Tensiunea superficială fiind totdeauna pozitivă, ascensiunea sau depresiunea capilară sînt condiționate de udarea sau neudarea peretelui capilarei de către lichidul respectiv.

În cazul ascensiunii lichidului în capilarul de rază r, greutatea coloanei de lichid care se găsește deasupra nivelului suprafeței va fi echilibrată de forța care menține pelicula de lichid aderentă la tubul capilarului, dată de relația:

$$F_a = 2\pi r\sigma_a. \tag{21.43}$$

σ_a, tensiunea de adeziune, se obține din relația (21.40) și forța de adeziune este:

$$F_a = 2\pi r\sigma \cos\theta. \tag{21.43, a}$$

Greutatea coloanei de lichid, G, ridicată în capilar la înălțimea h, va fi:

$$G = \pi r^2 hg\rho, \tag{21.44}$$

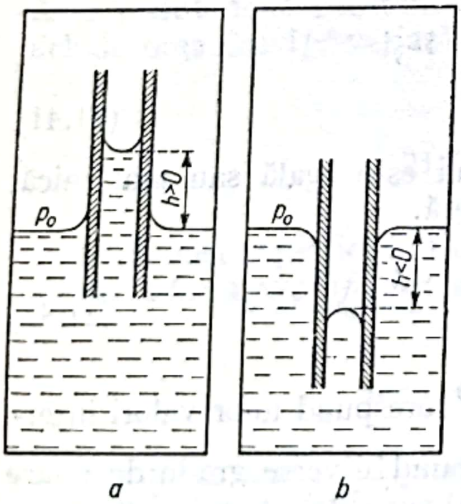


Fig. 21.2. Fenomene capilare: *a* — ascensiune capilară; *b* — depresiune capilară.

unde: ρ este densitatea lichidului și g — accelerația gravitației.

La echilibru $F_a = G$:

$$2\pi r\,\sigma\cos\theta = \pi r^2 h\rho g. \tag{21.45}$$

Rezultă pentru σ expresia:

$$\sigma = \rho\, hgr/2\cos\theta. \tag{21.46}$$

Relația (21.46) este cunoscută sub numele de *ecuația* Young-Laplace.

Din ecuația (21.46):

$$h = 2\,\sigma\cos\theta/rg\rho, \tag{21.47}$$

sau, în cazul udării totale, cînd $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$:

$$h = 2\sigma/rg\rho. \tag{21.47, a}$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform relației (21.47) cînd $\cos\theta > 0$, $h > 0$, deci lichidul urcă în capilar și cînd $\cos\theta < 0$, $h < 0$, deci lichidul coboară în capilar.

Pe baza ascensiunii capilare a lichidelor se poate determina valoarea tensiunii superficiale (relația (21.46).

Studiul ascensiunii capilare, permite stabilirea relației dintre presiunea de vapori, P_r, la suprafața curbă a unui lichid și presiunea de vapori deasupra suprafeței plane, P_0.

Conform *legii* barometrice a lui Laplace:

$$P_r = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \tag{21.48}$$

unde: M este masa moleculară a vaporilor și h—înălțimea lichidului în capilar.

Înlocuind în (21.48) pe h din (21.47) se obține:

$$P_r = P_0 e^{-\frac{2\sigma M \cos\theta}{r\rho TR}}. \tag{21.49}$$

Relația (21.49) poate fi scrisă și în forma:

$$\ln (P_r/P_0) = -2\sigma M \cos\theta/\rho rTR = -2\sigma V \cos\theta/rTR. \tag{21.50}$$

$V = M/\rho$, reprezintă volumul molar al vaporilor.

Pentru lichidele care udă capilarul, ($\cos\theta > 0$) $P_r < P_0$, deci presiunea de vapori la suprafața acestor lichide este mai mică decît presiunea de vapori deasupra suprafeței plane. În cazul lichidelor care nu udă capilarul ($\cos\theta < 0$) $P_r > P_0$, iar presiunea de vapori deasupra acestei suprafețe este mai mare decît cea de deasupra suprafeței plane.

Suprafețele convexe corespund nu numai lichidelor în capilare ci și picăturilor de lichid. Rezultă că presiunea de vapori a unei picături de lichid este mai mare decît a suprafeței plane a lichidului și că această presiune de vapori crește cu micșorarea razei picăturii. Deci, picăturile mici sînt instabile în raport cu cele mai mari, care la rîndul lor sînt instabile în raport cu suprafața plană. Picăturile mici distilă, vaporii condensîndu-se pe picăturile mari; într-un sistem de capilare de dimensiuni diferite, lichidul din capilarele mici se evaporă și se condensează în capilarele mai mari. Fenomenul poartă denumirea de *distilare capilară izotermă*.

Același lucru se întîmplă și în cazul cristalelor în contact cu soluția saturată; cristalele mai mari cresc în timp ce cristalele mai mici se dizolvă deoarece au presiune de vapori, respectiv solubilitate mai mare decît cristalele mai mari.

Capitolul 22

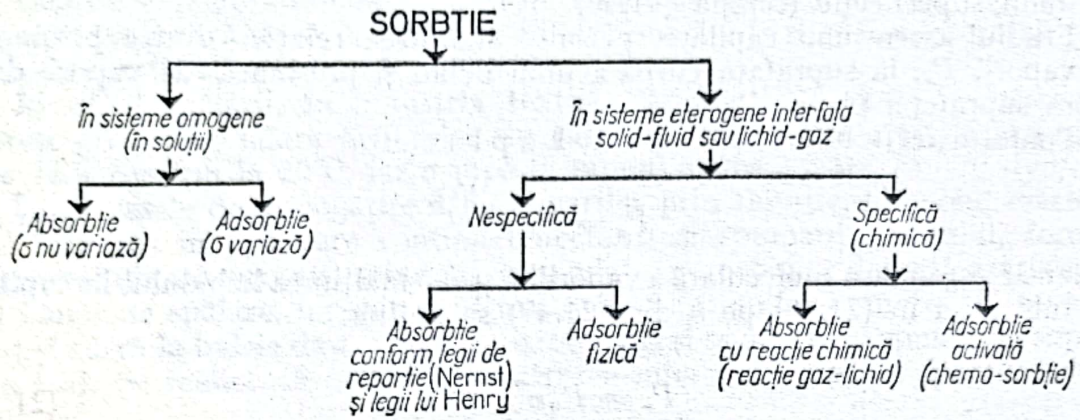
ADSORBȚIA

22.1. GENERALITĂȚI

În sistemele formate din doi sau mai mulți componenți, la limita de separare între faze, au loc modificări de concentrație cunoscute sub denumirea generală de *sorbție*. Substanța care soarbe se numește *sorbant*, iar substanța care se soarbe se numește *sorbit*.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de adîncimea la care pătrund particulele substanţei sorbite în sorbant şi de natura interacţiunilor dintre sorbit şi sorbant se poate face următoarea clasificare a fenomenelor cuprinse sub denumirea de sorbţie:



Procesele de sorbţie încep la suprafaţa de separare dintre faze. În cazul în care particulele *substanţei sorbite pătrund în întregul volum al sorbantului* fenomenul se numeşte *absorbţie*. Dacă *particulele sorbite se acumulează numai în stratul superficial al sorbantului* fenomenul se numeşte *adsorbţie*.

Deoarece în practică adsorbţia (sorbţia superficială) prezintă o deosebită importanţă, în continuare ne vom ocupa cu studiul acestui fenomen.

22.2. ADSORBŢIA ÎN SISTEME OMOGENE (SOLUŢII)

Să considerăm pentru simplitate un sistem cu 2 componenţi. Dacă al doilea component formează un amestec omogen cu primul component în fază lichidă (de exemplu, alcool în apă), se poate aplica formula izotermei de adsorbţie G i b b s (ec. 21.12) care devine:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \qquad (22.1)$$

Suprafaţa de separare se poate alege într-o astfel de poziţie în interiorul stratului superficial ca excesul superficial al componentului unu Γ_1, să fie nul ($\Gamma_1 = 0$). Atunci ec. (22.1) devine:

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2, \qquad (22.2)$$

unde indicele superior (1) arată că excesul $\Gamma_2^{(1)}$ se referă la o poziţie a suprafeţei de separare la care $\Gamma_1 = 0$.

Dacă soluţia este ideală, conform relaţiei (7.7) potenţialul chimic al componentului doi este: $\mu_2 = \mu_2^{oc} + RT \ln c_2$.

Diferenţiind această relaţie se obţine: $d\mu_2 = RT \, d\ln c_2$. Înlocuind în ecuaţia (22.2) rezultă:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln c_2} = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\sigma}{dc_2}. \qquad (22.3)$$

Pentru soluţii cu comportare reală în locul concentraţiei se utilizează activitatea a_2. Ecuaţia izotermei lui G i b b s este în acest caz:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln a_2} = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\sigma}{da_2}. \qquad (22.4)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ecuația (22.3) se poate calcula din dependență $\sigma = \sigma(c_2)$, izoterma de absorbție $\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^{(1)}(c_2)$.

Ecuația (22.4) se utilizează în același fel, dar este în plus necesară cunoașterea dependenței coeficientului de activitate de concentrație, γ_2 (c_2).

Raportul $(d\sigma/dc_2)C_2 \to 0$, în soluții cu concentrația c_2 tinzînd către zero, este denumit *activitate superficială* fiind exprimat în erg · l/cm² mol.

În continuare, pentru simplitate, în locul notațiilor $\Gamma_2^{(1)}$ și c_2 se vor folosi notațiile Γ și respectiv c.

Conform *izotermei lui* Gibbs substanțele caracterizate de o activitat superficială negativă $(d\sigma/dc < 0)$ se concentrează în stratul superficial $(\Gamma > 0)$e Aceste substanțe dau soluții cu tensiune superficială mai mică decît cea a solventului pur și se numesc *substanțe tensioactive* sau *capilar-active.* Substanțele care dau soluții cu tensiune superficială mai marc decît cea a solvenților puri se caracterizează prin adsorbție negativă $(\Gamma < 0)$ și prin activitate superficială pozitivă $(d\sigma/dc > 0)$ și se numesc *tensioinactive* sau *capilar-inactive.* Substanțele care nu modifică tensiunea superficială au $d\sigma/dc = 0$, $\Gamma = 0$, i se numesc *capilar-indiferente.*

Pentru intervale mici de concentrație, mărimea $d\sigma/dc = \Delta\sigma/\Delta c$. Compararea activității superficiale a substanțelor se face pe baza valorilor obținute experimental în același interval de concentrație.

În figura 22.1 sînt reprezentate tipuri de curbe $\sigma = f(c)$ pentru soluții apoase.

Izotermele de tip *1* corespund soluțiilor substanțelor tensioinactive. Tipul *2* de izoterme corespunde substanțelor tensioactive.

De deosebită importanță în practică sînt substanțele care se comportă după curbele *2.*

În figura 22.2 sînt redate: izoterma de adsorbție $\Gamma = f(c)$ și curba de variație $\sigma = f(c)$, pentru substanțe tensioactive. Relația dintre adsorbție și concentrație nu este liniară deoarece Γ depinde și de $(-d\sigma/dc)$, care variază cu concentrația. În domeniul concentrațiilor foarte mici în care $-d\sigma/dc = const. = max$, σ scade cu c, iar Γ crește direct proporțional cu c. La concentrații mari se ajunge la $\Gamma = \Gamma_\infty$ datorită *saturării complete a suprafeței* soluției (în acest domeniu activitatea superficială are valoare minimă).

Rezolvarea problemei dependenței adsorbției, Γ, de concentrație este posibilă dacă se cunoaște $\sigma = f(c)$.

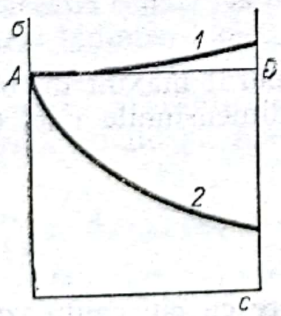


Fig. 22.1. Variațih $\sigma = f(c)$: *1* — substanțe tensioinactive; 2 — substanțe tesioactive; $AD - \sigma_{apă}$.

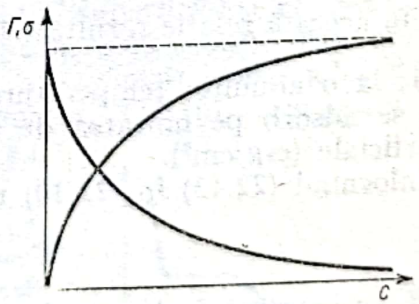


Fig. 22.2. Curbele $\Gamma = f(c)$ și $\sigma = f(c)$ pentru substanțe tensioactive.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, pentru domeniile mici ale concentrației, tensiunea superficială variază liniar cu concentrația:

$$\sigma = \sigma_0 - ac, \tag{22.5}$$

unde a este o constantă.

Diferențiind această ecuație se obține:

$$d\sigma = -a\,dc = [(\sigma - \sigma_0)/c]dc. \tag{22.6}$$

Înlocuind (22.6) în (23.3) rezultă:

$$(\sigma_0 - \sigma)/\Gamma = RT. \tag{22.7}$$

Ecuația (22.7) este aplicabilă numai în domeniul concentrațiilor mici ale substanțelor tensioactive sau substanțelor slab tensioactive.

Șișkovski (1908) deduce empiric pentru variația tensiunii superficiale cu concentrația următoarea relație:

$$\sigma_0 - \sigma = A \ln (1 + Bc), \tag{22.8}$$

unde: σ_0 și σ reprezintă tensiunea superficială a solventului pur și a soluției de concentrație c, iar A și B — două constante.

Derivînd ecuația (22.8) în raport cu c, și înlocuind rezultatul în (22.3) se obține o relație $\Gamma = f(c)$:

$$-d\sigma/dc = AB/(1 + Bc), \tag{22.9}$$

$$\Gamma = (A/RT)Bc/(1 + Bc) = (A/RT)c/(1/B + c). \tag{22.10}$$

La concentrații mici $c \ll \frac{1}{B}$ iar izoterma (22.10) devine:

$$\Gamma = (AB/RT)c. \tag{22.11}$$

Ecuația (22.11) este ecuația unei drepte care trece prin origine și are panta AB/RT.

La concentrații mari $c \gg \frac{1}{B}$; coeficientul de adsorbție tinde către o valoare limită constantă, la $T = ct$, și egală cu Γ_∞:

$$\Gamma = A/RT = \Gamma_\infty. \tag{22.12}$$

Din această relație rezultă: $A = \Gamma_\infty RT$; (22.13)

A, la o anumită temperatură, depinde de numărul maxim de molecule care se adsorb pe unitatea de suprafață și are dimensiunile unei tensiuni superficiale (erg/cm²).

Înlocuind (22.13) în (22.10) rezultă:

$$\Gamma = \Gamma_\infty Bc/(1 + Bc). \tag{22.13, a}$$

B, se exprimă în l/mol. și este cu atît mai mare cu cît panta izotermei este mai mare.

O *creștere abruptă a coeficientului de adsorbție cu concentrația corespunde unei scăderi mari a tensiunii superficiale cu concentrația (substanță puternic tensioactivă).*

Scanned with OKEN Scanner

La concentrații mici în raport cu concentrația de saturație, dezvoltînd în serie de puteri ln $(1 + Bc)$, din ec. (22.8) și neglijînd termenii de ordin superior se obține:

$$\sigma_0 - \sigma = ABc. \tag{22.14}$$

Înlocuind în această relație pe c, din ec. (22.11), regăsim ecuația (22.7) valabilă în domeniul concentrațiilor mici.

În cazul adsorbției substanțelor înrudite, T r a u b e și D u c l a u x, au enunțat o regulă care le poartă numele. Conform acestei reguli *tensiunea superficială față de apă, în serii omoloage* (acizi grași, alcooli, amine) *crește în funcție de creșterea catenei hidrocarbonate.* De exemplu pentru acizi grași:

$$\frac{(-\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c)_{n+1}}{(-\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c)_n} = 3{,}2, \tag{22.15}$$

n, reprezintă numărul grupărilor CH_2.

22.2.1. FILME SUPERFICIALE

La suprafața soluțiilor substanțelor tensioactive se formează, datorită adsorbției, *filme superficiale.* Dacă moleculele substanțelor tensioactive sînt formate dintr-o grupare liofilă și alta liofobă aceste molecule se orientează cu gruparea liofilă în lichid și cu cea liofobă spre aer. De exemplu, acizii grași se orientează normal pe suprafața apei cu gruparea acidă la suprafața apei și cu catena hidrocarbonată spre aer. Filmele care se formează sînt *filme superficiale insolubile.*

Asemănarea dintre proprietățile *straturilor de adsorbție* și *a filmelor insolubile* permite transformarea ecuației (22.7) în ecuația de stare a acestor filme.

În cazul filmelor insolubile, diferența dintre tensiunea superficială a solventului pur și cea a peliculei $\sigma_0 - \sigma$, se manifestă ca o presiune superficială, P_s, iar $1/\Gamma$ reprezintă suprafața molară s_M.

Dacă înlocuim aceste mărimi în ec. (22.7) se obține:

$$P_s s_M = RT. \tag{22.16}$$

Relația (22.16) reprezintă *izoterma straturilor subțiri ideale,* aplicabilă filmelor superficiale ale substanțelor insolubile.

Conform acestei ecuații, la concentrații mici, filmul superficial se comportă ca un gaz ideal bidimensional. Experiența confirmă această ecuație deoarece pe baza valorilor experimentale obținute pentru P_s se regăsește valoarea lui R.

La acoperiri avansate ale suprafeței, ecuația (22.16), corectată, capătă o formă analoagă *ecuației lui* v a n d e r W a a l s:

$$(P_s + A_s/s_M^2)\,(s_M - s_s) = RT. \tag{22.17}$$

Termenii A_s/s_M^2 și s_s reprezintă respectiv: presiunea internă superficială și cosuprafață.

Izotermele superficiale experimentale sînt analoage celor ale gazelor reale (fig. 22.3).

La presiuni superficiale mici filmul se comportă ca un gaz bidimensional (porțiunea $A - B$).

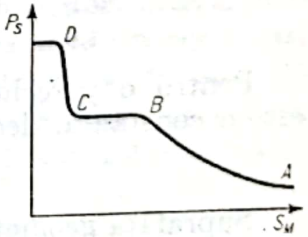


Fig. 22.3. Izoterma superficială experimentală.

Scanned with OKEN Scanner

Pe porțiunea $B - C$ coeziunea dintre molecule duce la un aranjament compact, crespunzător lichefierii gazului bidimensional. În C aranjamentul este compact, lichefierea este terminată. Din C în D creșteri mari ale presiunii au efecte mici asupra valorii s_M. În punctul D moleculele din strat bidimensional trec în strat tridimensional (straturi suprapuse).

22.3. ADSORBȚIA ÎN SISTEM ETEROGEN SOLID-GAZ. IZOTERMELE LANGMUIR, BET

Corpurile solide: *metalele, oxizii metalici, cărbunele activ, au proprietatea de a adsorbi gaze sau vapori.*

Între stratul superficial al solidului și moleculele de gaz apar forțe de atracție, care au ca efect o concentrare a fazei gazoase la suprafața solidului. Natura acestor forțe de atracție este analizată pe larg de Ilin [74].

Adsorbția pe adsorbanți solizi prezintă o deosebită importanță practică. Numeroase procese în industria chimică cum ar fi: procesele catalitice, de purificare, de epurare a apelor reziduale etc., au la bază fenomene de adsorbție pe adsorbanți solizi.

La interfața solid-gaz pot să aibă loc două tipuri de adsorbție: *adsorbție fizică* și *adsorbție chimică*.

În adsorbția fizică forțele de interacțiune dintre solid și gaz sînt foarte slabe, de tip van der Waals. Adsorbția fizică are loc fără modificări ale structurii electronice a fazelor în contact.

În adsorbția chimică fazele în contact suferă modificări ale structurii electronice, de aceea trebuie să se învingă o barieră de potențial caracteristică acestor modificări.

Căldura diferențială de adsorbție dă indicații asupra naturii legăturilor adsorbant-adsorbit. În adsorbția fizică efectul termic este de ordinul căldurilor de vaporizare, 1—4 kcal/mol, iar în adsorbția chimică este comparabil cu cel al reacțiilor chimice, de ordinul zecilor de kcal/mol.

Cantitativ adsorbția este evaluată prin adsorbția specifică (χ sau Γ) redată prin relațiile:

$$\chi = n_a/m; \quad (22.18) \quad \text{sau} \quad \Gamma = n_a/s, \qquad (22.19)$$

n_a reprezintă numărul de moli adsorbiți; m — masa și s — suprafața adsorbantului.

Cantitatea de gaz adsorbită este uneori foarte mare. Astfel $COCl_2$ se adsoarbe 440 ÷ 2 000 cm^3/g, pe cărbune la 15°C, iar SO_2 — 380 ÷ 2 000 cm^3/g.

Caracteristică pentru adsorbant este suprafața sa specifică:

$$S = \chi/\Gamma = s/m. \qquad (22.20)$$

Pentru o pereche de substanțe *(adsorbant-adsorbit)*, suprafața specifică este o constantă, deci:

$$\chi = ct\Gamma. \qquad (22.20\ a)$$

Suprafața geometrică a adsorbantului este diferită de suprafața reală. Din cauza porilor, sgîrieturilor, neuniformităților, suprafața reală este mult mai mare decît cea geometrică ajungînd la peste 1 500 m^2/g.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece, conform ecuației (22.19), numărul de moli adsorbiți crește direct proporțional cu suprafața adsorbantului, se vor utiliza ca adsorbanți corpuri solide poroase cu suprafață reală mare: cărbune activ, kiselgur etc.

Suprafața specifică depinde atît de natura adsorbantului și de modul său de preparare cît și de natura substanței care se adsoarbe. Deci suprafața specifică este o suprafață liberă, accesibilă substanței care se adsoarbe.

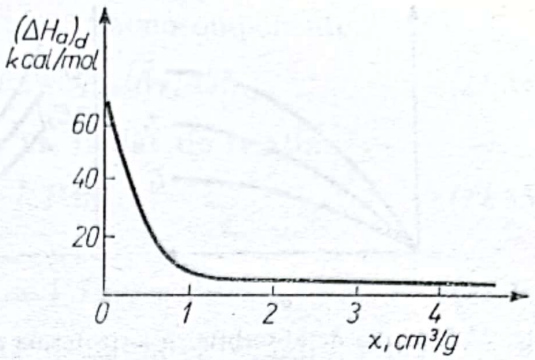


Fig. 22.4. Căldura diferențială de adsorbție a oxigenului pe cărbune funcție de χ.

Unei anumite perechi *adsorbant-adsorbit* îi este caracteristică o anumită căldură de adsorbție.

Căldura degajată la adsorbția unui mol de substanță pe suprafața total neacoperită a unei anumite cantități de adsorbant se numește *căldura integrală de adsorbție* $(\Delta H_a)_i$.

Căldura diferențială de adsorbție $(\Delta H_a)_d$ reprezintă cantitatea de căldură degajată la adsorbția unui mol de substanță pe o cantitate atît de mare de adsorbant încît adsorbția specifică să rămînă constantă.

Cele două efecte termice sînt definite prin relațiile:

$$(\Delta H_a)_d = (\partial \Delta H_a / \partial n_a)_{T,P,\chi} \quad (22.21) \quad \text{și} \quad (\Delta H_a)_i = \frac{1}{n_a}\int_0^{n_a} (\Delta H_a)_d \, dn_a. \quad (22.22)$$

Căldura de adsorbție se poate determina experimental calorimetric. S-a constatat că valoarea căldurii de adsorbție pentru primele porțiuni de gaz adsorbit este mult mai mare decît pentru porțiunile următoare. Astfel, primele cantități de O_2, care se adsorb pe cărbune la 0°C, sînt însoțite de un efect termic egal cu 70 kcal/mol, iar cantitățile următoare de un efect termic de 4 kcal/mol.

În figura 22.4 este redată variația căldurii diferențiale de adsorbție a oxigenului pe cărbune activ, în funcție de adsorbția specifică χ, exprimată în cm^3/g.

În acest caz căldura de adsorbție, pentru primele porțiuni, este de același ordin de mărime cu căldurile de formare a CO și CO_2. Deci, pentru primele porțiuni ce se adsorb pe *centrii activi*, între adsorbant și gaz se exercită forțe de natură chimică (are loc chemosorbție). Viteza chemosorbției crește cu temperatura. După acoperirea centrilor activi ai adsorbantului, adsorbția care are loc pe restul suprafeței adsorbantului corespunde unei interacțiuni mult mai slabe între cărbune și oxigen. *Forțele care se exercită*, în acest caz, sînt de tip van der Waals și sînt *caracteristice adsorbției fizice*.

În sistemul adsorbant-adsorbit stratul superficial se consideră ca o fază distinctă, compoziția acestei faze fiind exprimată prin intermediul mărimii χ.

Ecuația de stare a acestei faze este:

$$f(\chi, P, T) = 0. \quad (22.23)$$

Scanned with OKEN Scanner

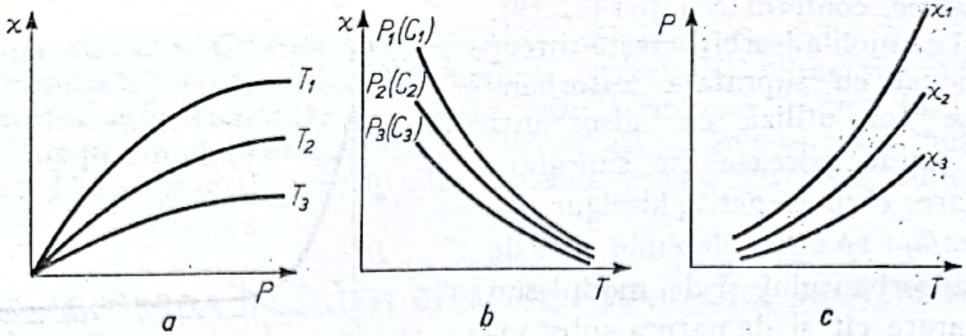


Fig. 22.5. Curbe de absorbție: a — izoterme de adsorbție ($T_1 < T_2 < T_3$); b — izobare de adsorbție ($P_1 > P_2 > P_3$); c — izostere de adsorbție ($\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$).

În funcție de parametrul care se menține constant rezultă următoarele ecuații de stare:

$T = ct$ (izoterma de adsorbție): $\chi = f(P)_T$; (22.24)

$P = ct$ (izobara de adsorbție): $\chi = f(T)_P$; (22.25)

$\chi = ct$ (izostera de adsorbție): $P = \varphi(T)_\chi$. (22.26)

Reprezentarea grafică a acestor curbe este redată în figura 22.5.

Plecînd de la condiția generală de echilibru, și anume: egalitatea dintre potențialul chimic al gazului adsorbit, μ_a, și potențialul chimic al gazului liber, μ_g, se pot deduce ecuațiile corespunzătoare acestor curbe.

La echilibru:

$$\mu_a - \mu_g = 0. \tag{22.27}$$

Deoarece $\mu_a = f(T, \chi)$ iar $\mu_g = f(T, P)$, se poate scrie relația:

$$(\partial \mu_a/\partial T)_\chi dT + (\partial \mu_a/\partial \chi)_T d\chi - (\partial \mu_g/\partial T)_P dT - (\partial \mu_g/\partial P)_T dP = 0. \tag{22.28}$$

În cazul *izosterei*, $\chi = ct$, $d\chi = 0$, rezultă:

$$(\partial \mu_a/\partial T)_\chi dT - (\partial \mu_g/\partial T)_P dT - (\partial \mu_g/\partial P)_T dP = 0. \tag{22.29}$$

Dacă în fază gazoasă există un singur component: $\mu_g = G_g$.
Deoarece: $(\partial G/\partial T)_P = -S$; $G = H - TS$ și $-S = (G - H)/T$; rezultă:

$$[(G_a - H_a)/T]dT - [(G_g - H_g)/T]\,dT - (\partial G/\partial P)_T dP = 0, \tag{22.30}$$

Ținînd seama că: $G_a - G_g = 0$ și $(\partial G_g/\partial P)_T = V_g = RT/P$ se obține pentru *izosteră* relația:

$$-\Delta H_a/RT^2 = (\partial \ln P/\partial T)_\chi, \tag{22.31}$$

sau după integrare nedefinită:

$$\ln P = \Delta H_a/RT + ct. \tag{22.32}$$

Adsorbția fiind un proces exoterm $\Delta H_a < 0$, presiunea va crește exponențial cu T, la $\chi = ct$ (fig. 22.5, c).

În condiții izobare ($P = ct$) în ecuația (22.28) se anulează termenii care conțin dP:

$$(\partial \mu_a/\partial T)_\chi dT + (\partial \mu_a/\partial \chi)_T d\chi - (\partial \mu_g/\partial T)_P dT = 0. \tag{22.33}$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceleași condiții, a unei faze gazoase monocomponente:

$$(H_g - H_a)/T = -(\partial \mu_a/\partial \chi)_T (d\chi/dT). \qquad (22.34)$$

Potențialul chimic al fazei adsorbite va fi dat de relația:

$$\mu_a = \mu_a^\circ + RT \ln \chi. \qquad (22.35)$$

Pe baza acestei relații:

$$(\partial \mu_a/\partial \chi)_T = RT/\chi. \qquad (22.36)$$

Înlocuind (22.36) în (22.34) se obține următoarea ecuație a izobarei de adsorbție:

$$\Delta H_a/T = RT\partial \ln \chi/\partial T)_P. \qquad (22.37)$$

Prin integrarea nedefinită a acestei relații rezultă:

$$\ln \chi = -\Delta H_a/RT + ct, \qquad (22.38)$$

$\Delta H_a < 0$, χ va descreşte exponențial cu T, la $P = ct$ (fig. 22.5 *b*).

Determinarea izotermelor de adsorbție, din condiția de echilibru termodinamic, ar putea fi făcută dacă s-ar cunoaște variația entalpiei libere de adsorbție în funcție de P și de χ. Deoarece această variație nu este cunoscută, izotermele utilizate sînt fie emprice, fie deduse pe bază de modele cinetico-moleculare.

Brunauer, Demming și Teller clasifică izotermele de adsorbție, determinate experimental, în cinci tipuri de izoterme (fig. 22.6).

Izotermele de *tip I* corespund chemosorbției și adsorbției fizice, pentru cazul în care această adsorbție are loc în strat monomolecular. Izotermele de *tip II*, *III*, *IV* și *V* se referă numai la adsorbția fizică și sînt caracteristice cazului în care apar și fenomene de condensare capilară.

Pentru tipurile *II* și *IV* caracteristice adsorbanților cu suprafață specifică mare, porțiunile inițiale sînt asemănătoare tipului *I*, dar *la apariția condensării capilare urmează o nouă creștere a pantei*. În cazul izotermelor de *tip II* condensarea capilară are loc în capilare relativ largi, creșterea pantei persistînd pînă la $P \to P_0$. Pentru *tipul IV* condensarea capilară are loc în capilare relativ înguste și curba tinde către o nouă valoare de saturație la $P \to P_0$. Izotermele *III* și *V*, obținute în cazul adsorbanților cu capacitate mică de adsorbție, diferă între ele pe porțiunile terminale, după apariția condensării capilare. Pentru *tipul III* condensarea capilară are loc în capilare relativ largi și pe curbă nu apare o valoare de saturație, în timp ce *tipul V* corespunde condensării capilare în capilare înguste și curba prezintă o valoare de saturație.

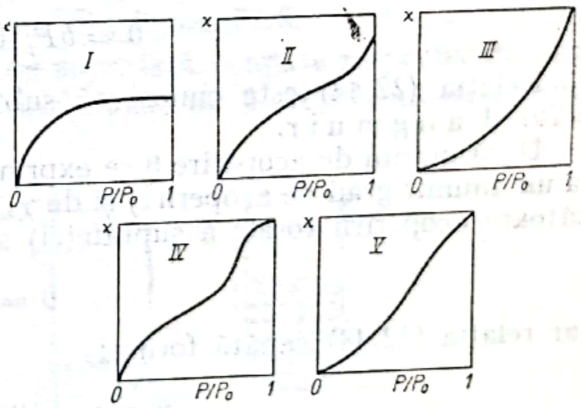


Fig. 22.6. Cele cinci tipuri ale izotermelor de adsorbție $\chi - P/P_0$;
P_0 — presiunea vaporilor saturați la temperatura corespunzătoare izotermelor.

Freundlich dă următoarea formulă empirică pentru izoterma de adsobție:

$$\chi = kP^{1/n}, \qquad (22.39)$$

unde k și n sînt constante caracteristice fiecărui sistem de adsobție,

k variază în limite mari, iar $1/n$ este totdeauna subunitar, variind între 0,1—0,9.

La limită, pentru $n = 1$, $\chi = kP$, ecuația luînd forma *legii lui* Henry.

Expresia (22.39) redă curba experimentală, în porțiunea mijlocie, la tipurile *I*, *II* și *IV*.

Langmuir deduce o izotermă teoretică pentru adsorbția gazelor pe solide plecînd de la următorul model al suprafeței adsorbantului:

Suprafața oricărui adsorbant are un număr finit de centri de adsorbție, determinat de numărul de particule cu forțe intermoleculare necompensate. Centrii de adsorbție sînt echivalenți din punct de vedere energetic și la fel de accesibili pentru adsorbit. *Deci, suprafața solidului este omogenă.* Pe fiecare centru de adsorbție se reține o sigură particulă de adsorbit, prin urmare *adsorbitul se dispune într-un strat monomolecular pe adsorbant. Între particulele adsorbite nu se exercită interacțiuni*, în consecință, căldura diferențială de adsorbție este independentă de gradul de acoperire a suprafeței.

La interacția adsorbant-adsorbit se stabilește un echilibru, caracterizat prin egalitatea dintre viteza procesului de adsorbție, v_a și viteza procesului de desorbție, v_d.

Viteza de adsorbție este proporțională cu numărul de ciocniri (exprimat prin presiune) pe suprafața neocupată a adsorbantului:

$$v_a = k_1 P(1 - \theta), \tag{22.40}$$

θ (gradul de acoperire) reprezintă fracțiunea dintr-un cm² acoperită de moleculele adsorbitului, iar k_1 este constanta de proporționalitate.

Viteza de desorbție este proporțională, prin intermediul constantei de proporționalitate k_2, cu gradul de acoperire:

$$v_d = k_2\theta. \tag{22.41}$$

La echilibrul de adsorbție:

$$k_1 P(1 - \theta) = k_2\theta, \tag{22.42}$$

de unde:

$$\theta = k_1 P/(k_2 + k_1 P). \tag{22.43}$$

Raportul k_1/k_2 se numește *coeficient de adsorbție* și se notează cu b.

Utilizînd această notație, expresia (22.43) devine:

$$\theta = bP/(1 + bP), \tag{22.44}$$

Relația (22.44) este cunoscută sub denumirea de *izoterma de adsorbție a lui* Langmuir.

Dacă gradul de acoperire θ se exprimă în funcție de χ(adsorbție specifică la un anumit grad de acoperire) și de χ_∞ (adsorbția specifică limită corespunzătoare acoperirii totale a suprafeței) se obține:

$$\theta = \chi/\chi_\infty, \tag{22.45}$$

iar relația (22.44) capătă forma:

$$\chi = \chi_\infty bP/(1 + bP). \tag{22.46}$$

Izoterma empirică (22.13 b) *a lui* Sișkovski este o *izotermă* de *tip* Langmuir (22.46).

Scanned with OKEN Scanner

În figura 22.7 este redat aspectul unei *izoterme de adsorbție* de *tip* Langmuir.

Domeniul *I* corespunde valorilor mici ale presiunii, deci $bP \ll 1$, și $\theta = bP$. Acest domeniu este cunoscut sub denumirea de *domeniul* Henry.

Domeniul *II* redă relația (22.44).

Domeniul *III*, la valori mari ale presiunilor $bP \gg 1$, iar $\theta = 1$. Suprafața adsorbantului este total acoperită; conform ecuației (22.46) $\chi = \chi_\infty$.

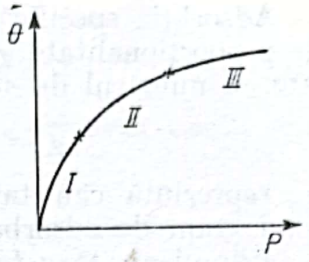


Fig. 22.7. *Izotermă de adsorbție de tip* Langmuir.

În cazul în care adsorbția nu mai are loc în strat monomolecular, *izoterma lui* Langmuir nu se mai aplică. Aceasta se întîmplă în cazul adsorbanților poroși cînd are loc și condensarea capilară.

În chemosorbție se formează de obicei un strat monomolecular, deci *izoterma lui* Langmuir este aplicabilă.

Pentru adsorbția unui amestec de gaze, pe un adsorbant solid, suprafața ocupată de gazul *i* va fi dată de o relație de forma:

$$\theta_i = b_i P_i/(1 + \Sigma b_i P_i). \tag{22.47}$$

Relația este dedusă ținînd seama că pentru fiecare gaz se atinge un echilibru adsorbție-desorbție și că suprafața liberă este egală cu diferența dintre unitate și gradul de acoperire corespunzător celor *i* gaze ($\Sigma\theta_i$). De exemplu pentru gazul A:

$$(v_a)_A = k_{1A}P_A[1 - (\theta_A + \theta_B + \ldots \theta_i + \ldots)] = k_{1A}P_A(1 - \Sigma\,\theta_i), \tag{22.48}$$

$$(v_d)_A = k_{2A}\theta_A. \tag{22.49}$$

Pe baza acestor ecuații, punînd condiția de echilibru pentru toate gazele și calculînd valoarea parantezei $(1 - \Sigma\theta_i)$ din suma tuturor gradelor de acoperire se obține ecuația (22.47).

Renunțînd la ipoteza stratului monomolecular, Brunauer, Emmet și Teller dau o expresie nouă a izotermei de adsorbție. *Izoterma BET* corespunde adsorbției fizice.

Ipoteza care stă la baza deducerii izotermei *BET* este cea a adsorbției în straturi polimoleculare, după schema din figura 22.8.

$\theta_1, \theta_2, \ldots \theta_i$ reprezintă fracțiunile de suprafață ocupate respectiv de stratul monomolecular, bimolecular, ... *i* molecular, iar θ_0 reprezintă fracțiunea de suprafață liberă.

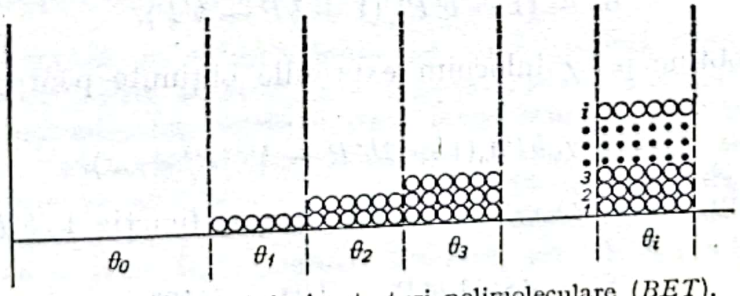


Fig. 22.8. Adsorbția în straturi polimoleculare (*BET*).

Scanned with OKEN Scanner

Adsorbția specifică χ este proporțională, prin intermediul unei constante de proporționalitate χ_m, cu suma suprafețelor ocupate de adsorbit, înmulțite cu numărul de straturi care se găsesc pe fiecare suprafață:

$$\chi = \chi_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \ldots + i\theta_i + \ldots), \qquad (22.50)$$

χ_m reprezintă cantitatea de adsorbit necesară pentru a acoperi suprafața unui gram de adsorbant cu un strat monomolecular.

Primul strat se formează prin adsorbție pe suprafața solidului. Stratul al doilea și straturile următoare se formează datorită forțelor de interacțiune dintre moleculele straturilor succesive de substanță adsorbită.

Pentru primul strat echilibrul se stabilește între viteza de adsorbție pe suprafața liberă, θ_0, și viteza de desorbție de pe suprafața acoperită cu un strat monomolecular, θ_1. Pentru straturile 2,3, ..., i, echilibrul se stabilește între viteza de adsorbție pe stratul ocupat cu filmul monomolecular θ_1, și stratul ocupat cu filmul bimolecular θ_2 (ș.a.m.d.). Constantele de proporționalitate pentru aceste straturi sînt identice și vor fi notate cu k_i (pentru adsorbție) și k_i' pentru desorbție. Pentru primul strat aceste constante sînt k_1 și k_2.

$$k_1 P\theta_0 = k_2\theta_1 \qquad (22.51); \qquad k_i P\theta_1 = k_1'\theta_2; \qquad (22.51, a)$$

$$k_i P\theta_2 = k_i'\theta_3 \qquad (22.51, b) \qquad k_i P\theta_{i-1} = k_i'\theta_i; \qquad (22.51\ c)$$

Introducînd notațiile:

$$k_1/k_2 = b \qquad (22.52) \quad \text{și} \quad k_i/k_i' = b', \qquad (22.53)$$

ecuațiile devin:

$$\theta_1 = bP\theta_0 \qquad (22.54); \qquad \theta_2 = b'P\theta_1 = bb'P^2\theta_0 \qquad (22.54, a)$$

$$\theta_3 = b'P\theta_2 = b(b')^2P^3\theta_0 \quad (22.54, b); \quad \theta_i = b(b')^{i-1}P^i\theta_0. \qquad (22.54, c)$$

Deoarece: $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \ldots + \theta_i + \ldots = 1,$ (22.55)

se poate scrie:

$$\theta_0[1 + bp(1 + b'P + b'^2P^2 + \ldots)] = 1. \qquad (22.56)$$

Expresia din paranteza mică este o serie geometrică cu primul termen 1 și cu rația $b'P$. Suma acestei progresii este:

$$S_1 = 1/(1 - b'P). \qquad (22.57)$$

Înlocuind în (22.56) se obține:

$$\theta_0[1 + bP/(1 - b'P)] = 1. \qquad (22.57, a)$$

De unde:

$$\theta_0 = (1 - b'P)/(1 + bP - b'P). \qquad (22.58)$$

Pentru a obține pe χ înlocuim expresiile obținute pentru θ (22.54) în (22.50):

$$\chi = \chi_m bP\theta_0(1 + 2b'P + 3b'^2P^2 + \ldots). \qquad (22.59)$$

Expresia din paranteză este derivata lui S_1 în funcție de $b'P$ și are valoarea:

$$S_2 = dS_1/d(b'P) = 1/(1 - b'P)^2. \qquad (22.60)$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind (22.60) și (22.58) în (22.59) rezultă:

$$\chi = \chi_m bP/(1 - b'P)(1 + bP - b'P). \qquad (22.61)$$

Din această relație rezultă că la $P = 1/b'$, $\chi \to \chi_\infty$, valoarea care corespunde condensării vaporilor:

$$1/b' = P_0. \qquad (22.62)$$

P_0 este tensiunea vaporilor saturați. Introducînd pe P_0 în (22.61) se obține:

$$\chi = \frac{\chi_m bP}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\left(1 + bP - \frac{P}{P_0}\right)}. \qquad (22.63)$$

Relația (22.63) reprezintă izoterma *BET*.

Cînd $\frac{P}{P_0} \ll 1$, izoterma *BET* se reduce la o *izotermă de tip* Langmuir.

Ecuația BET a fost verificată prin studiul adsorbției N_2, CO, CO_2, O_2 pe silicagel, a benzenului pe grafit etc. Ea este utilizată pentru determinarea suprafeței specifice.

22.4. ADSORBȚIA DIN SOLUȚII PE ADSORBANȚI SOLIZI

O teorie generală a adsorbției din soluție, pe absorbanți solizi, nu există încă. Analogia dintre comportarea substanțelor dizolvate cu gazele, permite *utilizarea izotermelor lui* Freundlich și Langmuir.

Izoterma lui Freundlich devine:

$$\chi = kc^{1/n}, \qquad (22.64)$$

c reprezentînd concentrația substanței care se adsoarbe. Celelalte mărimi au semnificații cunoscute.

Pentru *izoterma lui* Langmuir înlocuirea presiunii gazului cu concentrația c a substanței care se adsoarbe duce la expresia:

$$\theta = bc/(1 + bc) \qquad (22.65) \text{ sau: } \chi = \chi_\infty bc/(1 + bc). \qquad (22.66)$$

Datorită faptului că acest tip de adsorbție este mai complicat decît adsorbția gazelor, atît ca urmare a adsorbției solvatului cît și celei a solventului cît și datorită interacțiunilor solvent-solvat, studiul adsorbției în acest caz se limitează la trăsăturile cele mai generale.

Din soluții pot fi adsorbite molecule sau ioni fără schimb ionic, sau cu schimb ionic.

Adsorbția ionică, cu schimb ionic, se produce cînd suprafața adsorbantului conține ioni. Prin acest tip de adsorbție, ionul adsorbit din soluție este înlocuit cu ionul adsorbantului denumit *schimbător de ioni*. Astfel de „schimbători de ioni" sînt *zeoliții, permutiții și o serie de rășini sintetice.*

Rășinile cu caracter acid (suprafață încărcată negativ) adsorb din soluție cationii eliberînd H^+. Aceste rășini sînt denumite *cationiți.*

Rășinile cu caracter bazic, numite *anioniți,* adsorb din soluție anionii eliberînd OH^-.

Scanned with OKEN Scanner

Argilele au *proprietăți amfotere* și reunesc atît proprietățile bazice cît și pe cele acide.

Purificarea apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni este numai un exemplu de utilizare în tehnică a adsorbției de schimb.

Compușii organici macromoleculari cum ar fi: proteinele, coloranții, substanțe cu molecule mari și cu sarcini, se adsorb puternic.

Într-un amestec de substanțe acestea se vor adsorbi, pe o coloană umplută cu adsorbant, în ordinea intensității adsorbției, dispunîndu-se în zone delimitate începînd cu componenta care se adsoarbe cel mai intens și terminînd cu cea care se adsoarbe cel mai puțin.

Aceste separări pe coloană reprezintă o metodă aplicată atît în domeniul analitic cît și în cel al sintezei.

Metoda este cunoscută sub denumirea de *metodă cromatografică*.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a VII-a

PROCESE IREVERSIBILE

În secțiunile anterioare ale cursului (părțile I—VI) sistemele fizico-chimice au fost tratate fie în stare de *echilibru,* fie în *procese reversibile.* La echilibru, proprietățile sistemelor termodinamice: presiune, temperatură, densitate, compoziție, avansarea reacțiilor chimice, rămîn neschimbate în timp și sînt identice în toată masa sistemului, neexistînd *gradienți de proprietate.* Din punct de vedere termodinamic starea acestor sisteme este caracterizată în modul cel mai general de ecuația: $d_iS = 0$, respectiv la echilibru nu se creează entropie. Ecuația de mai sus se aplică și proceselor reversibile. Aici trebuie făcută precizarea că în realitatea fizică nu există decît *procese ireversibile.*

Procesele reversibile constituie numai o *metodă de calcul,* care a fost aplicată cu un deosebit succes în termodinamica fenomenologică clasică. *Prin metoda proceselor reversibile* noi de fapt *comparăm două stări de echilibru și putem calcula foarte exact variația unei proprietăți, cînd sistemul trece dintr-o stare de echilibru în alta* (de exemplu variația de entropie în decursul diferitelor procese, efectul crioscopic, entalpia liberă de reacție etc.). Dar pe această cale nu *putem obține nici o informație cu privire la viteza* cu care decurg diferitele procese fizico-chimice.

Relația $d_iS > 0$ nu iese încă din domeniul termodinamicii fenomenologice clasice. Ea ne poate da informații cu privire la *direcția* în care va evolua un anumit proces, dar nu ne spune nimic cu privire la *viteza* cu care decurge acesta. *Procesele ireversibile* pot fi abordate numai prin introducerea parametrului timp în studiul proceselor fizico-chimice.

Caracterizarea cea mai generală a proceselor ireversibile se poate face cu ajutorul conceptului de *sursă de entropie,* σ_s, care reprezintă variația elementară a entropiei create în raport cu timpul, respectiv $\sigma_s = d_iS/dt$. În cursul proceselor ireversibile sursa de entropie este pozitivă, $\sigma_s > 0$.

În chimia fizică sînt interesante două grupe de *procese ireversibile: fenomenele de transport și evoluția în timp a reacțiilor chimice (cinetica chimică).* Teoria cea mai generală a proceselor ireversibile este *termodinamica proceselor ireversibile,* care va fi expusă în secțiunea de față. Tot în această parte vor fi tratate și fenomenele de transport. Cinetica chimică, cu un rol tehnologic deosebit de important, va face obiectul părții a VIII-a a prezentei lucrări.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 23

SEMNIFICAȚIA CINETICO-MOLECULARĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT

23.1. GENERALITĂȚI

Fenomenele de transport definesc transportul ordonat al unei mărimi fizice (impuls, energie, masă) într-o direcție determinată de mișcarea moleculelor datorită unui gradient. De obicei fenomenele de transport se studiază în cazul simplu, cînd gradientul rămîne constant în timp, adică sistemul se găsește în *stare staționară* (vezi și § 24.7)

Fenomenele de transport pot fi tratate fenomenologic sau cinetico-molecular. În cele ce urmează se vor descrie legile fenomenologice clasice, deduse experimental, ale fenomenelor de transport, urmînd ca în paragrafele următoare să se dea semnificația lor cinetico-moleculară. În capitolul 24 fenomenele de transport vor fi tratate pe baza termodinamicii proceselor ireversibile.

Transportul de impuls datorită unui gradient de viteză perpendicular pe direcția de curgere se numește *viscozitate*, fenomen ce apare evident la orice fluid în mișcare (gaz sau lichid). Viscozitatea reflectă frecarea internă între două straturi paralele, ce se deplasează cu viteze diferite. Dacă luăm cazul din figura 23.1., în care stratul inferior este în repaus ($v = 0$), pentru a imprima o viteză constantă v stratului superior de molecule, trebuie să învingem forța de frecare internă F, tangentă la suprafață și îndreptată în sens invers vitezei.

Evident, straturile cu viteză de deplasare mai mică frînează prin frecare straturile cu viteză mai mare.

Aceasta se poate constata experimental și cu un dispozitiv format din doi cilindri coaxiali; dacă rotim cilindrul interior, se observă că este antrenat într-o mișcare de rotație în același sens și cilindrul exterior, care este suspendat de un fir de torsiune. Transmiterea mișcării este posibilă datorită frecării interne între straturile de gaz (fluid) din spațiul între cilindri.

Forța de frecare F este dată de *legea fenomenologică a lui* Newton:

$$F = -\eta S(dv/dz), \tag{23.1}$$

unde: S este suprafața stratului de gaz (fluid): dv/dz — gradientul de viteză; η — *coeficientul de viscozitate*; η reprezintă forța de frecare ce provoacă deplasarea relativă a unei suprafețe egală cu unitatea, cu un gradient de viteză egal cu unitatea. Coeficientul de viscozitate η este independent de gradientul vitezei (dv/dz) la gaze și la lichidele cu structură simplă (lichide newtoniene). La lichide nenewtoniene (v. § 23.3) η depinde de gradientul de viteză.

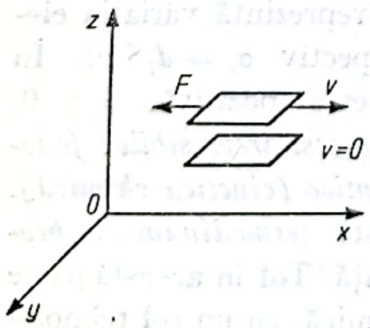


Fig. 23.1. Forța de frecare F între două straturi paralele.

Dacă ne referim la unitatea de suprafață, putem înlocui pe F cu J_η și ecuația (23.1) poate fi scrisă sub forma:

$$J_\eta = -\eta \, grad \, v, \tag{23.2}$$

J_η are semnificația unui *flux de impuls, disipat prin frecare internă* (§. 24.5).

Egalarea expresiilor $dv/dz = grad\ v$ poate fi admisă, deoarece în acest caz — ca și *pentru toate fenomenele de transport tratate în capitolele 23 și 24* — s-a presupus existența unui gradient de proprietate diferit de zero numai pe direcția z

și nul pe celelalte direcții, x și y. Existența forței care acționează la interfața între straturi echivalează cu existența unui transport de impuls în direcția z. În cursul mișcării fluidului, direcția fluxului de vicozitate este inversă gradientului de viteză (semnul (—) din relația Newton), adică impulsul se transportă de la straturile cu viteză mare la straturile cu viteză mică.

Fenomenul de conductibilitate termică reprezintă transportul de energie datorită gradientului de temperatură. Dacă moleculele unui material (gaz, lichid sau solid) se găsesc între două plăci paralele, la temperaturi diferite, gradientul de temperatură generează un flux termic de la corpul cald la corpul rece. Cantitatea de căldură dQ transportată în intervalul de timp dt prin suprafața S este proporțională cu gradientul de temperatură dT/dz, conform *legii lui* Fourier:

$$dQ/dt = -qS(dT/dz). \tag{23.3}$$

Mărimea q este *coeficientul de conductibilitate termică*, ce reprezintă cantitatea de căldură transportată în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, pentru un gradient de temperatură egal cu unitatea. Semnul minus din *legea* Fourier arată că transportul de energie a moleculelor se efectuează de la straturi calde la straturi reci, adică invers gradientului de temperatură. Dacă raportăm la unitatea de suprafață și notăm cu J_q — *fluxul termic*, admițînd existența unui gradient de temperatură numai pe direcția z, ecuația (23.3) poate fi scrisă sub forma:

$$J_q = -q\ grad\ T. \tag{23.4}$$

Trecerea de la definirea fluxului termic (ec. 23.4) la ecuația în care figurează suprafața S (ec. 23.3) se poate face numai dacă valcarea fluxului J_q este constantă pe toată suprafața S. Acesta este cazul existenței unui gradient de proprietate între două suprafețe plane paralele. Tot în aceste condiții și în lipsa convecției, se poate scrie pentru proprietatea a egalitatea $da/dt = J_a$ (vezi ecuațiile bilanțului de proprietate § 24.2). Această observație este valabilă pentru toate ecuațiile de transport utilizate în acest capitol.

În cazul staționar (dT/dz constant în timp), ecuația (23.3) se poate integra ușor și rezultă cantitatea de căldură transportată în timpul t:

$$Q = qS(dT/dz)\cdot t. \tag{23.5}$$

Un alt fenomen de transport este *difuzia* — transportul de masă datorită unui gradient de concentrație. O tratare riguroasă a acestui fenomen de transport (§ 24.8.2) arată că transportul de masă prin difuzie este cauzat de gradientul de potențial chimic al substanței, care are același semn cu gradientul de concentrație.

Difuzia se poate pune în evidență prin experiența imaginată în figura 23.2. Considerăm un vas despărțit în două compartimente, în care se află același gaz la concentrații diferite. La îndepărtarea peretelui despărțitor, moleculele se amestecă tinzînd spre omogenizarea concentrației. În intervalul de timp pînă la amestecarea completă, în sistem există un gradient de concentrație numai în direcția axei z (dc/dz). Cantitatea de masă transportată de com-

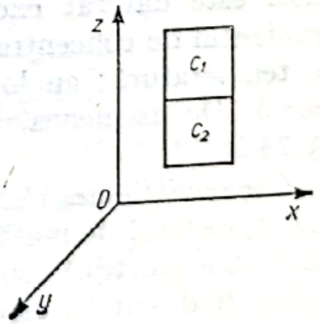


Fig. 23.2. Fenomenul de difuzie la egalizarea concentrațiilor din cele două compartimente.

Scanned with OKEN Scanner

ponentul i prin suprafața S în unitatea de timp într-un sistem monofazic bicomponent este dată de *legea întîi a lui* Fick:

$$dm_i/dt = -DS(dc_i/dz). \tag{23.6}$$

Semnul minus arată că difuzia are loc de la concentrații mari la concentrații mici, adică invers gradientului de concentrație. Coeficientul de proporționalitate D este numit *coeficientul de difuzie*. D este independent de concentrație și are dimensiunile $cm^2 \cdot s$.

În relația (23.6), c_i reprezintă concentrația masică, respectiv masa de component i din unitatea de volum; c_i este egală cu ρ_i — densitatea parțială — și $\rho_i = y_i\rho$, unde y_i este fracția masică, iar ρ — densitatea sistemului (v. și § 24.3). Dacă $S = 1\ cm^2$, putem scrie ecuația (23.6) sub forma:

$$J_d = dm_i/dt = -D\ grad\ \rho_i \tag{23.7}$$

sau

$$J_d = -D\rho\ grad\ y_i, \tag{23.8}$$

unde J_d este *fluxul difuzional de masă*. Concentrația c_i poate fi exprimată și în $moli/cm^3$; în acest caz și fluxul J_d va fi exprimat în moli, dar dimensiunile coeficientului de difuzie rămîn neschimbate.

Termodinamica proceselor ireversibile demonstrează că pentru definirea difuziei în soluții binare este suficient un singur coeficient de difuzie, iar pentru sisteme cu c componenți sînt suficienți $(c - 1)$ coeficienți de difuzie (v. § 24.8.2).

În caz staționar, prin integrarea relației (23.6) se obține masa transportată în timpul t:

$$m_i = DS(dc_i/dz) \cdot t. \tag{23.9}$$

Legea a doua a lui Fick este (v. demonstrația în § 24.8.2):

$$\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial z^2). \tag{23.10}$$

Legile lui Fick sînt valabile atît pentru *autodifuzie* (un singur gaz), cît și pentru *interdifuzie* (difuzia moleculelor unui component printre moleculele celuilalt component).

Legile difuziei stabilite mai sus sînt valabile numai dacă transportul de masă este datorat exclusiv gradientului de concentrație. Adesea, pe lîngă gradientul de concentrație mai contribuie la transportul de masă și gradientul de temperatură; au loc *efecte încrucișate*, ce vor fi discutate în § 24.6 și 24.8.3. De asemenea, transportul de masă poate avea loc prin convecție (§ 24.3).

Conductibilitatea electrică ionică este tot un fenomen de transport reprezentînd transferul de masă datorită unei diferențe de potențial electric. Conductibilitatea electrică ionică are un rol esențial în procesele electrochimice și nu va fi discutată aici.

Fenomenele de transport intervin în toate cele trei stări de agregare ale materiei, numai în unele cazuri fiind mai greu puse în evidență, cum ar fi viscozitatea la solide cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

23.2.1. ECUAȚIA GENERALĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT

Similitudinea celor trei fenomene de transport (viscozitate, conductibilitate termică și difuzie) permite stabilirea unei *ecuații generale în gaze la presiuni scăzute, dar nu foarte scăzute* (cînd drumul liber mediu l (v. § 17.1.3) fiind foarte mare, nu mai are un rol important în fenomenele de transport). În deducerea ecuației presupunem valabile toate ipotezele simplificatoare de la teoria cinetico-moleculară a gazelor la echilibru (§ 17.1), transportul producîndu-se în urma ciocnirilor dintre molecule.

Să considerăm o proprietate G (impuls, energie, masă) care se transportă de-a lungul axei Oz, ca în figura 23.3.

Facem următoarea ipoteză: proprietatea G nu se schimbă în intervalul egal cu liberul parcurs mediu $\bar{l}$. Valoarea lui G crește în sus, astfel că în două plane paralele cu planul central și situate la distanța $\bar{l}$ deasupra și dedesubt, valorile mărimii sînt: $G_0 + \bar{l} \cdot \mathrm{d}G/\mathrm{d}z$ și $G_0 - \bar{l} \cdot \mathrm{d}G/\mathrm{d}z$. Deoarece sînt posibile toate direcțiile, pe axa Oz se vor deplasa $1/3N_1$ molecule, iar într-un sens $-1/6\ N_1$. (N_1 — numărul de molecule din unitatea de volum). Dacă viteza medie este $\bar{u}$ atunci cantitatea totală de mărime transportată prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp (fluxul J_G) rezultă ca o sumă algebrică la nivelul planului median între cele două fluxuri, $J_G\downarrow$ și $J_G\uparrow$, adică:

$$J_G = J_G\downarrow + J_G\uparrow = -(1/6)\, N_1\bar{u}(G_0 + \bar{l}\,\mathrm{d}G/\mathrm{d}z) + \\ + (1/6)\, N_1\bar{u}(G_0 - \bar{l}\,\mathrm{d}G/\mathrm{d}z) \qquad (23.11)$$

$$J_G = -(1/3)\, N_1\bar{u}\bar{l}(\mathrm{d}G/\mathrm{d}z). \qquad (23.12)$$

23.2.2. SEMNIFICAȚIA CINETICO-MOLECULARĂ A COEFICIENTULUI DE VISCOZITATE

Pentru a stabili expresiile coeficienților de transport se identifică pe rînd ecuația generală (23.12) cu una din legile fenomenologice.

În cazul viscozității, mărimea transportată de o moleculă este *impulsul* $\bar{m}v$, unde: v este viteza sistemului, iar $\bar{m}$ — masa unei molecule. Din (23.12) se obține:

$$J_\eta = -(1/3)\, N_1\bar{u}\bar{l}\,\mathrm{d}(\bar{m}v)/\mathrm{d}z = -(1/3)\, N_1\bar{m}\bar{u}\bar{l}(\mathrm{d}v/\mathrm{d}z), \qquad (23.13)$$

unde J_η este fluxul de frecare internă (viscozitate). Comparînd (23.13) cu *relația lui* Newton (23.1) pentru cazul cînd $S = 1\ \mathrm{cm}^2$, rezultă următoarea expresie cinetică-moleculară a coeficientului de viscozitate η:

$$\eta = (1/3)\, N_1\bar{m}\bar{u}\bar{l}. \qquad (23.14)$$

Dar produsul Nm reprezintă chiar densitatea ρ a sistemului; deci o altă exprimare cantitativă a lui η este:

$$\eta = (1/3)\, \rho\bar{u}\bar{l}. \qquad (23.15)$$

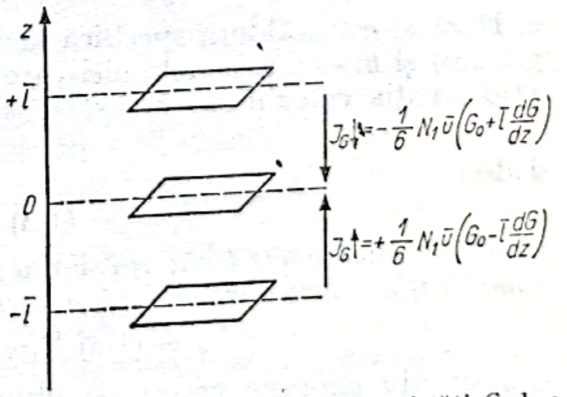


Fig. 23.3. Transportul unei proprietăți G de-a lungul axei Oz.

Scanned with OKEN Scanner

Un calcul mai exact, care ține cont și de interacțiunile dintre molecule a fost făcut de Cowling și Chapman, care au stabilit expresia:

$$\eta = 0{,}49\,\rho\bar{u}\bar{l} = (1/2)\,\rho\bar{u}\bar{l}. \tag{23.16}$$

Conform relațiilor (23.14)—(23.16) coeficientul de viscozitate η, numit simplu și *viscozitate dinamică*, are ca unitate de măsură 1 P (poise) = 1 g/(cm.s). În sistemul internațional unitatea este 1 kg/(m · s) = 10 P.

În afară de *viscozitatea dinamică* η, în tehnică se întîlnește și *viscozitatea cinematică* ν, definită ca: $\nu = \eta/\rho$. Unitatea de măsură este 1St (Stokes) = = 1 cm²/s, iar în *S.I.* — 1 m²/s = 10^4 St.

Viscozitatea dinamică η la gaze este de circa 10^{-4} P, cu două ordine de mărime mai mică decît la lichide. Expresia (23.16) constituie o metodă practică pentru evaluarea drumului liber mediu $\bar{l}$, din η și ρ determinate experimental. Dacă în aceeași relație înlocuim $\rho = M/V = MP/(RT)$, $\bar{u} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ (ec. 17.26) și $\bar{l} = RT/(\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A P)$ (ec. 17.60), rezultă dependența:

$$\eta \sim T^{1/2}/\sigma^2. \tag{23.17}$$

Dacă se aplică diametrului de ciocnire σ corecția lui Sutherland (C_S — constanta lui Sutherland)

$$\sigma^2 = \sigma_0^2(1 + C_S/T) \tag{23.18}$$

atunci dependența viscozității de temperatură este:

$$\eta \sim T^{1/2}/(1 + C_S/T) \tag{23.19}$$

La temperaturi mici ($T \ll C_S$) se neglijează cifra 1 de la numitor și deci $\eta \sim T^{3/2}$, iar la temperaturi mari ($T \gg C_S$) se aproximează $(1 + C_S/T) \approx 1$ și în consecință η crește proporțional cu $T^{1/2}$, Se constată că η *nu depinde de presiune*, deși ar fi de așteptat ca la creșterea presiunii să crească frecarea internă între straturile de gaz. Independența de presiune este cauzată de simplificarea lui $N_1 = N_A P/RT$.

23.2.3. COEFICIENTUL DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ

Transportul de căldură dat de *legea lui* Fourier (ec. 23.3) este de fapt transportul *energiei interne* a moleculelor individuale. Deci mărimea moleculară G este egală cu energia internă u($G = u$) a unei molecule, în condițiile de $V = constant$, în care s-a stabilit ecuația generală (23.12).

Ecuația (23.12) devine în cazul conductibilității termice:

$$J_q = -(1/3)\,N_1\bar{u}\bar{l}(\mathrm{d}u/\mathrm{d}z). \tag{23.20}$$

Dacă c_v este căldura specifică la volum constant (în J/(kg.grad) sau cal/(g.grad)) și $\bar{m}$ — masa moleculei care se încălzește la volum constant, putem scrie ecuația calorimetrică:

$$\mathrm{d}u = c_v\bar{m}\,\mathrm{d}T \tag{23.21}$$

și deci:

$$J_q = -(1/3)\,N_1\bar{m}\bar{u}\bar{l}c_v(\mathrm{d}T/\mathrm{d}z). \tag{23.22}$$

Prin identificare cu *legea lui* Fourier aplicată pentru $S = 1$, se obține *semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de conductibilitate termică*, q:

$$q = (1/3)\,N_1\bar{m}\bar{u}\bar{l}c_v = (1/3)\,\rho\bar{u}\bar{l}c_v \tag{23.23}$$

și respectiv expresia corectată, obținută printr-o demonstrație riguroasă

$$q = (1/2)\,\rho\bar{u}\bar{l}c_v = \eta c_v. \tag{23.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

Discutarea dependenței de parametrii de stare P și T a lui q se face analog cu cea de la viscozitate, deoarece:

$$q \sim T^{1/2} c_v/(1 + C_S/T). \tag{23.25}$$

La fel ca și η, *coeficientul q nu depinde de presiune*, rămînînd constant în condiții izoterme.

Referitor la variația cu T, se remarcă o *creștere* mai *rapidă a lui q*, din cauza creșterii suplimentare și a lui c_v *cu creșterea temperaturii* (v. și § 3.1.2).

Din relația (23.24) $q = \eta c_v$ ar rezulta că: $q/(\eta c_v) = 1$. Dar determinările experimentale (tabelul 23.1) au infirmat valoarea 1, expresia corectă fiind:

$$q/(\eta c_v) = \beta,$$

unde $\beta = 2{,}5$ pentru gaze monoatomice, $\beta = 1{,}9$ la biatomice și $\beta = 1{,}75$ la poliatomice.

Tabelul 23.1

Raportul $q/(\eta c_v)$ pentru diferite gaze

Gazul	$\frac{q}{\eta c_V}$	*Gazul*	$\frac{q}{\eta c_v}$
He	2,45	Aer	1,96
Ne	2,5	O_2	1,92
Ar	2,44	CO	1,81
Kr	2,54	CH_4	1,74
Xe	2,58	CO_2	1,64
H_2	2,06	C_3H_8	1,66

Calculul exact realizat de Chapman și Cowling pe baza *teoriei lui* Enskog a dat de asemenea $\beta = 2{,}5$ pentru gaze monoatomice, unde capacitatea calorică c_v are numai componentă de translație (vezi și § 3.1.3). Valorile 1,9 și 1,75 pentru β se verifică dacă exprimăm căldura specifică în forma: $c_v = c_{tr} + c_i$. Primul termen reprezintă componenta de translație, iar al doilea — componenta provenită din celelalte grade de libertate — de rotație, vibrație. Deoarece componenta de vibrație se neglijează la temperatura camerei, iar corecția de 2,5 se aplică numai componentei de translație, relația între q și η este:

$$q/\eta = 2{,}5\, c_{tr} + c_{rot}. \tag{23.26}$$

Ținînd cont de valorile capacităților calorice la volum constant pentru translație și rotație (§ 3.1.3) putem exprima c_{tr} și c_{rot} în funcție de c_v: $c_{tr} = 3/5\ c_v$, $c_{rot} = 2/5\ c_v$ — pentru gaze biatomice și respectiv $c_{tr} = 1/2\ c_v$, $c_{rot} = 1/2\ c_v$ — pentru gaze poliatomice. Înlocuind în (23.26) se obține:

$$q/\eta = (2{,}5 \cdot 3/5 + 2/5)\, c_v = 1{,}9\, c_v \text{ (biatomice)};$$

$$q/\eta = (2{,}5 \cdot 1/2 + 1/2)\, c_v = 1{,}75\, c_v \text{ (poliatomice)},$$

ceea ce justifică valorile lui β date de Enskog.

Conductibilitatea termică la gaze este relativ mică față de lichide și solide; q este la gaze între 0,014 — 0,14 J/(m · s · grad), față de apa lichidă unde $q = 0{,}6$ J/(m.s.grad). În consecință, gazele sînt buni izolatori termici.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul *difuziei într-un amestec de gaze, mărimea transportată* este *masa de component care difuzează*. Să alegem un caz simplu, al amestecului dintre două gaze cu aceeași masă moleculară, cum ar fi CO și N_2 sau CO_2 și N_2O. Ecuația generală a fenomenelor de transport în gaze (23.12) poate fi aplicată și la difuzie, dar cu modificarea că numărul de molecule N_1 nu mai este fix, ci variabil. Dacă ne referim la fig (23.3) fluxul de masă de sus în jos este $J_d\downarrow = -(1/6)\,\overline{m}_1\bar{u}(N_1^{(1)} + \bar{l}\,\mathrm{d}N_1^{(1)}/\mathrm{d}z)$, iar cel de jos în sus va fi $J_d\uparrow = +(1/6)\,\overline{m}_1\bar{u}(N_1^{(1)} - \bar{l}\,\mathrm{d}N_1^{(1)}/\mathrm{d}z)$, astfel încît fluxul total rezultă:

$$J_d = J_d\downarrow + J_d\uparrow = -(1/3)\,\bar{u}\bar{l}\,\mathrm{d}(\overline{m}_1 N_1^{(1)})/\mathrm{d}z$$

sau

$$J_d = -(1/3)\,\bar{u}\bar{l}\,\mathrm{d}\rho_1/\mathrm{d}z. \tag{23.27}$$

Relația (23.27) este echivalentă cu *legea lui* Fick (ec. 23.6) pentru $S = 1$ și c_1 — concentrație masică (vezi și relația 23.7), deci:

$$D = (1/3)\,\bar{u}\bar{l} \tag{23.28}$$

sau expresia corectată pe baza unui calcul foarte riguros:

$$D = 0{,}59\,\bar{u}\bar{l}. \tag{23.29}$$

Deoarece s-a ales cazul gazelor cu mase moleculare egale, avem de-a face de fapt cu difuzia gazului în el însuși, adică cu *autodifuzia. Coeficientul de autodifuzie* D, stabilit astfel (relația 23.28), indică: mobilitatea moleculelor. Măsurarea experimentală a coeficientului de autodifuzie se face în special cu izotopi marcați.

În cazul *interdifuziei* a două gaze cu mase moleculare sensibil diferite ($M_1 \neq M_2$), vitezele termice medii și drumurile liber medii vor fi diferite. Un rezultat al tratării riguroase a coeficientului de interdifuzie D_{12}, este *relația lui* Mayer:

$$D_{12} = D_{21} = (1/2)\,(N_1^{(1)}\bar{u}_2\bar{l}_2 + N_1^{(2)}\bar{u}_1\bar{l}_1)/(N_1^{(1)} + N_1^{(2)}). \tag{23.30}$$

Influența presiunii și temperaturii asupra lui D rezultă înlocuind $\bar{u}$ și $\bar{l}$ cu expresiile lor în ec. (23.28). Se obține dependența:

$$D \sim T^{3/2}/(M^{1/2}\cdot P\cdot\sigma_0^2(1 + C_s/T)). \tag{23.31}$$

Spre deosebire de ceilalți coeficienți de transport în gaze, D *variază invers proporțional cu presiunea*. În condiții izobare, D este proporțional cu $T^{5/2}$ la temperaturi mici și $T^{3/2}$ la temperaturi înalte. Din (23.31) se mai observă că la P și T *constante*, D variază invers proporțional cu $M^{1/2}$.

Măsurătorile de difuzie, la fel ca și cele de viscozitate, se utilizează curent pentru evaluarea *diametrului de ciocnire* σ_0, care este un diametru mediat.

Valorile coeficientului D în gaze în condiții normale sînt de circa 10^{-1} cm^2/s, de circa 10^4 ori mai mari ca în lichide ($D \approx 10^{-5}$ cm^2/s) și de $10^{10} - 10^{20}$ mai mari ca în solide.

23.3. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN SOLIDE

Transportul de impuls (viscozitatea) este posibil numai la solide necristaline; s-a putut pune în evidență frecarea internă în cazul metalelor și a unor săruri prin metoda curgerii sub presiune. În funcție de material (sticle, rășini,

Scanned with OKEN Scanner

gudroane) viscozitatea se determină prin diferite metode. La sticle $\eta \approx 10^{11}$ P. *La toate solidele viscozitatea scade cu creşterea temperaturii* (creşte fluiditatea).

Tratarea teoretică a viscozităţii solidelor e deosebit de dificilă şi nu s-a realizat încă o teorie unitară.

Celelalte două fenomene de transport, *conductibilitatea termică şi difuzia*, se întîlnesc la toate solidele. Conductibilitatea termică a diferitelor materiale solide variază în limite foarte largi: metalele şi solidele ionice au valori ale lui q mari, în timp ce cristalele moleculare, covalente, polimerii şi sticla au valori scăzute pentru q. În principal, conducţia termică depinde de prezenţa golurilor (spaţii vide) şi a porilor. Astfel vata de sticlă are q de 30 ori mai mic decît sticla compactă, pentru că aerul din pori este izolator termic. Conductibilitatea termică creşte cu temperatura; unele valori sînt date în tabelul 23.2.

Tabelul 23.2

Valorile coeficientului de conductibilitate termică q a unor materiale solide

Material	*Densitatea*, kg/m³	q, kcal/(m · h · grad)				
		0°C	20°C	200°C	400°C	600°C
Grafit			108			
Marmoră			2,52			
Porţelan			0,9			
Cărămizi şamotă refractare uşoare	1850	0,75	0,83	0,9	0,98	
	775	0,15	0,18	0,21	0,25	
Cărămizi izolatoare	450	0,075	0,094	0,112	0,129	0,135
Vată minerală	130	0,028	0,053			
Azbest	380	0,095	0,102			
Alfol (folie de Al cu straturi de aer)	≈ 0	0,026	0,036	0,045		

În cele ce urmează ne vom limita la discuţia numai a difuziei în solide, fenomen care poate fi mai uşor tratat cinetico-molecular.

23.3.1. DIFUZIA ÎN SOLIDE

Existenţa unui *transport de masă* în solide s-a constatat experimental în numeroase situaţii. Viteza procesului creşte foarte mult cu temperatura, de exemplu „accelerarea" procesului de difuzie a metalului depus pe suprafaţa unei piese (la nichelare, cromare, argintare etc.) prin încălzire la cîteva sute de °C. Un alt exemplu este „doparea" cu impurităţi de B, P, Sb, As a semiconductorilor de Ge sau Si.

Mecanismul difuziei în solide e un mecanism de salt, transportul de masă fiind realizat prin salturi succesive dintr-o poziţie de echilibru în alta. Sînt posibile ambele forme de difuzie: *autodifuzie şi interdifuzie*. La solidele ideale (fără defecte), difuzia poate fi concepută ca un schimb de locuri simultan între două sau mai multe particule din nodurile reţelei, dar aceasta presupune o mare energie de activare. La solide reale, mecanismele principale depind de tipul de defecte şi de tipul soluţiei solide (cazul aliajelor):

1) difuzie *prin interstiţii* — în soluţii solide de interstiţie, cum ar fi sistemul Fe-C;

Scanned with OKEN Scanner

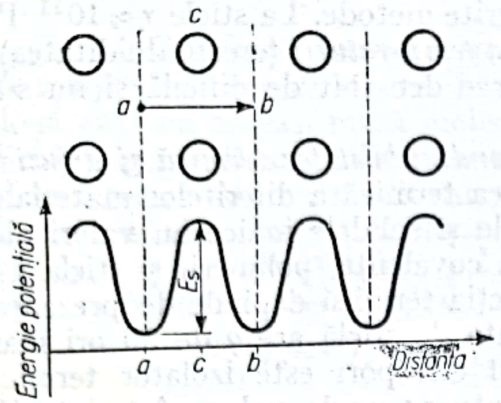


Fig. 23.4. Difuzia prin interstiții în solide.

2) difuzie prin *noduri vacante* — în soluții solide de substituție, cum ar fi aliajele Cu-Au, Ag-Au, Si-Ge, sau sisteme de săruri MCl-MBr.

Difuzia prin interstiții este ilustrată în figura 23.4. Deoarece în interstițiile *a* și *b* particula difuzantă este în poziții de echilibru (energie minimă), din motive de simetrie se consideră maximul de energie la mijlocul intervalului, în *c*. Pentru a difuza, impuritatea trebuie să depășească bariera de energie E_S (energie de salt), cînd se deplasează între atomii rețelei. Deoarece E_S este de circa 1 eV, iar energia medie de vibrație este de $\sim 0{,}1$ eV, urmează că vor difuza numai particule cu energie mai mare decît E_S. Dacă ν_0 este frecvența de vibrație a particulei difuzante ($\nu_0 = 10^{13}\ s^{-1}$) și z este cifra de coordinație, (pozițiile interstițiale disponibile) frecvența salturilor ν_s prin interstiții va fi:

$$\nu_s = z\nu_0\, e^{-E_S/RT}. \tag{23.32}$$

De exemplu, în cazul aliajelor Fe-C, la difuzia carbonului prin cristalul de Fe, $E_s = 0{,}9$ eV și rezultă prin calcul că la 25°C apare un salt la 25 secunde, iar la temperatura de topire a Fe, $\nu_s = 2 \cdot 10^{11}$ salturi pe secundă.

Difuzia prin noduri vacante (prin deplasarea golurilor) se petrece ca și în cazul precedent, mecanismul fiind arătat în figura 23.5. Și în acest caz trebuie depășită bariera de potențial E_s, dar în același timp trebuie să se găsească în apropiere și o vacanță, probabilitatea fiind proporțională cu $e^{-E_g/RT}$ (E_g — energia necesară pentru formarea golurilor). În consecință, frecvența de salt va fi:

$$\nu_s = z\nu_0\, e^{-(E_g+E_s)/RT}. \tag{23.33}$$

Deoarece $E_g = E_s = 1$ eV, *frecvența difuziei prin noduri vacante este mult mai mică decît prin interstiții*, unde energia de activare e aproximativ jumătate. S-a calculat că în aliajul Cu-Zn (soluție solidă de substituție), atomul de Zn face un salt prin noduri vacante o dată la 1 000 de ani, la temperatura ambiantă.

Ecuația difuziei în solide se deduce luînd cazul simplu al difuziei unidimensionale interstițiale, din figura 23.6. Să notăm cu d — distanța între 2 poziții

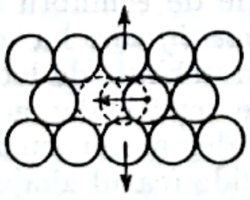


Fig. 23.5. Difuzia prin noduri vacante la solide.

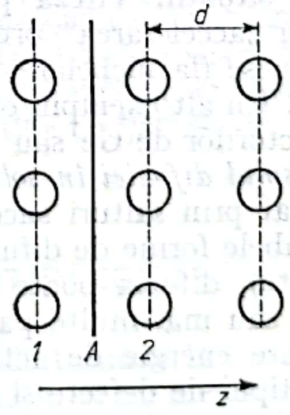


Fig. 23.6. Difuzie unidimensională interstițială.

Scanned with OKEN Scanner

interstiţiale, iar cu 1 şi 2 — două suprafeţe plane paralele la distanţa d. Să considerăm în planul 1 — N_1 particule de impurităţi şi în planul 2 — N_2 particule. Introducem concentraţiile volumetrice: $c_1 = N_1/(S \cdot d)$ şi $c_2 = N_2/(S \cdot d)$, unde S este suprafaţa de difuzie. Dacă presupunem $c_1 > c_2$ şi $\tau = 1/\nu_s$ este perioada între două salturi, urmează că în timpul τ, prin suprafaţa mediană A, $1/2.N_1$ atomi de impuritate vor trece de la stînga la dreapta şi $1/2.N_2$ atomi, de la dreapta la stînga (coeficientul 1/2 rezultă din posibilitatea de deplasare în ambele sensuri ale axei). Fluxul de masă va fi:

$$m = -(1/2)\,\nu_s(N_1 - N_2) = \\ = -(1/2)\,\nu_s S d(c_1 - c_2). \qquad (23.34)$$

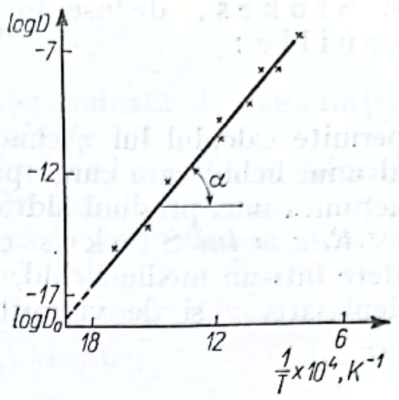


Fig. 23.7. Determinarea grafică a factorului preexponenţial D_0 şi a energiei de activare E_D pentru difuzia Au în Ag; ordonata la origine este log D_0; $E_D = 2{,}303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Dar $(c_1 - c_2)/d \approx dc/dx$ — gradient de concentraţie — şi deci:

$$m = -(1/2)\,\nu_s d^2 S\, dc/dx. \qquad (23.35)$$

Prin compararea cu *legea* întîia a *lui* Fick, rezultă expresia lui D:

$$D = (1/2)\,\nu_s d^2 = (1/2)\,d^2/\tau. \qquad (23.36)$$

Relaţia (23.36) este de fapt o ecuaţie cinetică generală a difuziei, care se aplică la toate stările de agregare. De exemplu, la gaze dacă se consideră $d = \bar{l}$ şi $d/\tau = \bar{u}$ se obţine (vezi şi ecuaţia (23.29)):

$$D = (1/2)\,dd/\tau = (1/2)\,\bar{l}\bar{u}. \qquad (23.37)$$

Înlocuind pe ν_s în (23.36) cu una din expresiile (23.32) sau (23.33) obţinem

$$D = (1/2)\,zd^2\nu_0\, e^{-E_D/RT} = D_0\, e^{-E_D/RT}. \qquad (23.38)$$

Ecuaţia (23.38) *reprezintă o dependenţă tip* Arrhenius *a coeficientului de difuzie cu temperatura*, în care D_0 este factorul preexponenţial şi E_D — energia de activare pentru difuzie. E_D are valori între 10 — 100 kcal/mol.

Un exemplu de determinare grafică a lui D_0 şi E_D este reprezentat în figura 23.7 pentru difuzia aurului în argint.

23.4. VISCOZITATEA ŞI DIFUZIA ÎN LICHIDE

23.4.1. VISCOZITATEA LICHIDELOR

Viscozitatea este una din proprietăţile cele mai importante ale lichidelor. Majoritatea lichidelor respectă *legea* Newton — *lichide newtoniene*. Cercetarea lichidelor ne-newtoniene face obiectul *reologiei*.

O proprietate corelată este *fluiditatea* lichidelor, definită ca inversa coeficientului de viscozitate: $\Phi = 1/\eta$. Dintre metodele de măsurare a viscozităţii lichidelor, cele mai importante se bazează pe *relaţiile* Hagen-Poiseuille

Scanned with OKEN Scanner

și Stokes, deduse în hidrodinamica clasică. *Relația* Hagen-Poiseuille:

$$V = \pi R^4 P t/(8\eta L), \tag{23.39}$$

permite calculul lui η cunoscînd debitul V/t (volumul V scurs în timpul t) al unui lichid care curge printr-un tub capilar de rază R și lungime L, sub acțiunea unei presiuni hidrostatice P.

Relația lui Stokes calculează forța F_s care se opune deplasării unei sfere într-un mediu lichid, forță care depinde de raza sferei, r, de viteza de deplasare, v și de viscozitatea η:

$$F_s = 6\pi r\eta v. \tag{23.40}$$

Viscozitatea amestecurilor de lichide se obține din viscozitățile componenților puri, cunoscînd fracțiile molare x_1 și x_2 ale acestora:

$$1/\eta = x_1/\eta_1 + x_2/\eta_2. \tag{23.41}$$

Relația (23.41) arată o compunere aditivă a fluidităților componenților.

Pentru soluții de electroliți, o formulă cunoscută este *ecuația* Jones și Dole, a viscozității relative η_r:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc, \tag{23.42}$$

unde: c este concentrația; η — viscozitatea soluției; η_0 — viscozitatea solventului; A și B sînt constante empirice, independente de concentrație, A fiind întotdeauna pozitivă, iar B fiind pozitivă sau negativă.

Observațiile experimentale au arătat că *viscozitatea lichidelor scade exponențial cu creșterea temperaturii*, spre deosebire de gaze unde crește lent, cu $T^{1/2}$ sau $T^{3/2}$ (relația 23.19). Aceste rezultate demonstrează că mecanismul este diferit la lichide față de gaze și că curgerea viscoasă este un fenomen activat. O relație empirică, verificată de peste 100 de lichide este *relația lui* Bachinskii:

$$\eta = C/(V - \omega), \tag{23.43}$$

unde: $V = M/\rho$ este volumul molar, iar C și ω sînt constante care depind de natura lichidului. Constanta C este determinată de forțele intermoleculare, în timp ce ω reprezintă un volum molar limită (V al substanței în stare solidă la punctul de topire). Relația (23.43) e valabilă atît pentru lichide moleculare, cît și pentru cele ionice și metalice. Ea redă indirect variația $\eta \sim T$, prin variația volumului V cu temperatura.

Arrhenius și De Guzmann au propus o dependență exponențială a viscozității de temperatură:

$$\eta = A\ e^{E_\eta/RT}, \tag{23.44}$$

în care: A este factorul preexponențial și E_η — energia de activare pentru viscozitate. Valorile energiei de activare pot fi corelate cu unele proprietăți.

De exemplu, pentru lichidele metalice, s-a stabilit că $E_\eta = 3 \cdot R \cdot T_{topire}$, unde R este constanta generală a gazelor; pentru topituri ionice este valabilă *relația lui* Bockris: $E_\eta = 3{,}7.R.T_{topire}$.

În cazul sticlelor, azotaților topiți și a unor săruri hidratate topite, variația cu temperatura este dată de *relația non* — Arrhenius:

$$\eta = A\ e^{B/(T-C)}, \tag{23.45}$$

în care C este temperatura de vitrifiere cînd $\eta \to \infty$.

Scanned with OKEN Scanner

În hidrodinamică se consideră că *difuzia* este determinată de două forțe: o forță difuzională f_i și o forță rezistentă fricțională f_s.

În *teoria* inițială a lui Sutherland și Einstein, cauza difuziei era considerată gradientul de presiune osmotică; în teoriile moderne, f_i este gradientul de potențial chimic (v. și § 24.8.2). Dacă la dizolvarea substanței i în solvent rezultă o soluție ideală, potențialul chimic va fi $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$ (rel. 7.7), iar gradientul de potențial chimic în direcția z este

$$d\mu_i/dz = RT\, d \ln c_i/dz = RT(1/c_i)\,(dc_i/dz), \tag{23.46}$$

respectiv pentru o moleculă:

$$f_i = d\mu_i/dz = k_B T d \ln c_i/dz = k_B T(1/c_i)\,(dc_i/dz). \tag{23.47}$$

Mobilitatea u_i este definită ca viteza pe care o capătă o particulă sub acțiunea unei forțe externe egală cu 1:

$$u_i = v_i/f_i = 1/f_S, \tag{23.48}$$

unde v_i este viteza de transport a particulei. Să scriem masa m_i transportată în unitatea de timp printr-o suprafață S pentru particule cu viteza v_i. Cantitatea m_i va fi (c_i fiind concentrația volumetrică):

$$m_i = -Sv_i c_i. \tag{23.49}$$

Din (23.47), (23.48) și (23.49) rezultă:

$$m_i = -Su_i f_i c_i = -Su_i k_B T\, dc_i/dz. \tag{23.50}$$

Prin comparare cu *legea* întîia a lui Fick, ec. (23.9), rezultă *ecuația* Nernst-Einstein:

$$D = u_i k_B T. \tag{23.51}$$

Forța fricțională f_S este definită cu ajutorul forței de frecare macroscopică F_S din expresia (23.40) prin relația:

$$f_S = F_S/v_i = 6\pi r\eta. \tag{23.52}$$

Einstein a înlocuit mobilitatea ionică din ec. (23.51) cu exresia ei în funcție de forța f_S, iar pe baza relației (23.52) a rezultat *ecuația* Stokes-Einstein între coeficientul de difuzie și viscozitate:

$$D = k_B T/6\pi r\eta. \tag{23.53}$$

Dar *relația* Stokes se referă la deplasarea unei sfere solide de dimensiuni macroscopice într-un mediu lichid. În cazul relației (23.53), particula care difuzează este de dimensiuni moleculare, ceea ce introduce o modificare în calcul, respectiv înlocuirea lui 6 cu un număr între 4 și 4,5.

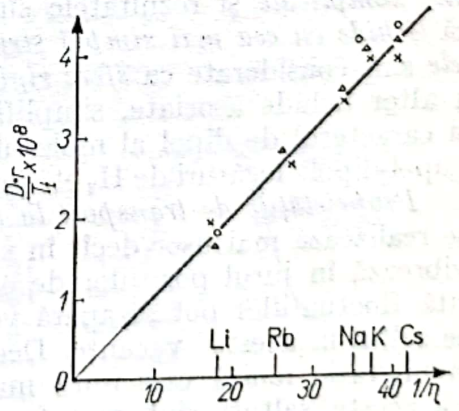


Fig. 23.8. Verificarea relației Stokes-Einstein în azotați topiți. x — D_{Ag^+}; ∇ — D_{Alc^+}; o — $D_{NO_3^-}$. Panta dreptei = $k/4{,}6\,\pi$.

O verificare este prezentată în figura 23.8 pentru săruri topite. Sînt reprezentați coeficienții de interdifuzie ai cationului Ag^+ în soluții foarte diluate de azotații topiți și coeficienții de autodifuzie ai ionilor Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ și NO_3^- în azotați alcalini

Datele experimentale au arătat că variația lui D cu temperatura este de *tip* Arrhenius:

$$D = D_0 \, e^{-E_D/RT}. \tag{23.54}$$

Relația (23.54) se poate obține printr-un raționament asemănător cu cel făcut la solid, considerînd difuzia ca un fenomen activat. Deoarece numărul de goluri în lichid este foarte mare comparativ cu solidul, energia de formarea golurilor este neglijabilă. Va interveni numai energia de salt (v. ec. 23.33), care este însă cu mult mai mică decît la solide, fiind de ordinul de mărime al căldurilor de topire (0,1 eV). Factorul preexponențial D_0 este de același ordin de mărime ca în solide, iar E_D *(lichid)* $\ll E_D$ *(solid)*. În același timp, din *relația* Stokes-Einstein rezultă că energiile de activare pentru difuzie și pentru viscozitate la lichide sînt apropiate $E_D \approx E_\eta$ (tabelul 23.3), ceea ce constituie încă o dovadă a mecanismului asemănător al celor două procese.

Tabelul 23.3

Comparație între energiile de activare pentru difuzie și pentru viscozitate în sisteme de azotați și cloruri topite cu ion Ag^+

Energii de activare	*Solventul topit*			
	$NaNO_3$	KNO_3	NaCl	KCl
E_D *(interdifuzia* Ag^+*)*, cal/mol	4 645	4 340	8 404	7 709
E_D *(autodifuzie)*, cal/mol	4 800	5 670	7 860	6 880
E_η, cal/mol	3 886	4 430	8 690	6 520
E_D *(inter.)*$/E_D$ *(auto)*	0,94	0,78	1,06	1,12
E_D *(inter)*$/E_\eta$	1,19	0,98	0,90	1,17

23.4.3. MODELE QUASICRISTALINE ALE FENOMENELOR DE TRANSPORT ÎN LICHIDE

Față de teoriile structurale ale gazelor și solidelor, *teoriile lichidelor sînt mai complicate* și rezultatele sînt încă nesatisfăcătoare. S-a arătat (§ 20.2) că *lichide cu cea mai simplă structură sînt lichidele monoatomice*, unde *moleculele* sînt considerate ca *sfere rigide*, de exemplu argon lichid. În cazul apei și a altor lichide asociate, simplificările nu mai sînt valabile, forma nesferică și caracterul de dipol al moleculei de apă și diferitele interacțiuni cu vecinii (dipol-dipol, legături de H_2 etc.) complică mecanismul procesului de transport.

Proprietățile de transport la lichide se explică prin *mecanism de salt*, care se realizează mai ușor decît în solide. Teoria celulară presupune că moleculele vibrează în jurul pozițiilor de echilibru; totuși acestea nu sînt fixe și datorită fluctuațiilor pot să apară vacanțe în vecinătatea moleculei, producîndu-se saltul în aceste vacanțe. Deoarece viscozitatea este mai mică, iar difuzia și migrația ionică este mult mai mare în lichide decît în solide, înseamnă că aceste salturi sînt mai frecvente.

Modelul golurilor explică variația viscozității cu temperatura prin creșterea numărului de goluri. Pentru coeficientul de difuzie se deduce exact aceeași expresie ca la solide (ec. (23.36)).

Scanned with OKEN Scanner

Modelul volumului liber al lui Eyring (v. § 20.3) se bazează pe un model structural în care moleculele, sfere rigide de diametru d, nu sînt în contact una cu alta, rămînînd un volum liber, v_f disponibil pentru mișcare. Fiecare moleculă se găsește într-o „celulă" separată de moleculele vecine printr-o barieră de energie. Se consideră două straturi alăturate de molecule la distanța λ_1, din care un strat alunecă față de celălalt sub acțiunea unei forțe de forfecare f (pe unitatea de suprafață), Δv fiind viteza relativă între straturi. Coeficientul de viscozitate este dat de *legea lui* Newton, care în acest caz este:

$$\eta = f\lambda_1/\Delta v. \tag{23.55}$$

O moleculă poate sări în poziția de echilibru alăturată (fig. 23.9), numai cînd există un gol neocupat. Deci, trebuie să se formeze un gol prin împingerea înainte a moleculelor, proces care necesită depășirea barierei de energie. Forța totală care acționează în direcția curgerii se manfestă pe suprafața $\lambda_2\lambda_3$ și este $f \cdot \lambda_2\lambda_3$. În timpul saltului în sens direct, energia necesară este: $\varepsilon_0 - \frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda \cdot f$, iar în sens invers, forța de forfecare produce o creștere a barierei la valoarea $\varepsilon_0 + \frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda \cdot f$.

Mai departe Eyring [59] extinde *teoria vitezelor absolute de reacție* din cinetica chimică (v. cap. 26) la fenomenele de transport. În această teorie, frecvența k_i de parcurgere a moleculei peste bariera de potențial este dată de relația:

$$k_i = (k_B T/h)\,(Z^*/Z)\,e^{-\varepsilon_0/k_B T}. \tag{23.56}$$

În ec. (23.56) coeficientul de transmisie a fost considerat aproximativ 1, iar funcțiile Z^* și Z sînt funcțiile de partiție ale moleculelor în stare activată și inițială, după Eyring. Deoarece în stare activată funcția de partiție are un grad de libertate de translație mai puțin decît în starea inițială, raportul funcțiilor de partiție va fi:

$$Z/Z^* = (2\pi m k_B T)^{1/2}\, v_f^{1/3}/h, \tag{23.57}$$

unde v_f este volumul liber (v. § 20.3).

Din cauza asimetriei curbei de energie potențială în direcția forței f, vom avea:

$$\vec{k} = k_i\, e^{\frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda f/k_B T}, \tag{23.58}$$

$$\overleftarrow{k} = k_i\, e^{-\frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda f/k_B T}, \tag{23.59}$$

$\vec{k}$ și $\overleftarrow{k}$ reprezintă de fapt frecvența cu care moleculele parcurg bariera de potențial într-o secundă în cele două direcții. Produsele $\vec{k}\lambda$ și $\overleftarrow{k}\lambda$ reprezintă spațiul parcurs de o moleculă pe secundă, adică viteza de translație a stratului de mo-

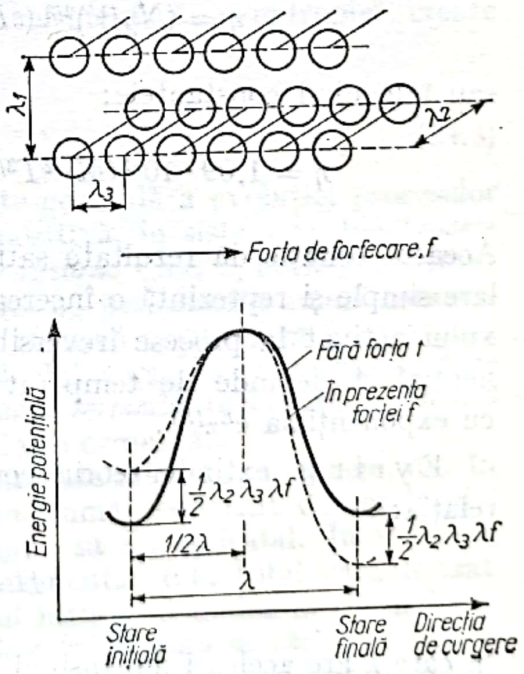


Fig. 23.9. Modelul lui Eyring pentru viscozitate și difuzie în lichide.

Scanned with OKEN Scanner

lecule în cele două direcții. Viteza netă de curgere în direcția forței f este deci:

$$\Delta v = (\vec{k} - \overleftarrow{k})\,\lambda = \lambda k_i \,(e^{\frac{1}{2} f\lambda_2\lambda_3\lambda/k_BT} - e^{-\frac{1}{2} f\lambda_2\lambda_3\lambda/k_BT}). \qquad (23.60)$$

La viteze de curgere nu prea mari (curgere newtoniană) $f\lambda_2\lambda_3\lambda \ll 2\,k_BT$ și după dezvoltare în serie și simplificare se obține:

$$\Delta v = \frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda^2 k_i}{k_BT} \qquad (23.61) \qquad\qquad \eta = \frac{\lambda_1 k_BT}{\lambda_2\lambda_3\lambda^2 k_i} \qquad (23.62)$$

Dar lungimile λ_1 și λ pot fi considerate aproximativ egale, iar produsul $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ este volumul disponibil unei molecule, fiind aproximativ egal cu V/N_A, unde V este volumul molar al lichidului și N_A — *numărul lui* Avogadro. Introducînd în (23.62) ecuațiile (23.56) și (23.57) se obține:

$$\eta = (N/V)\,(2\pi\, mk_BT)^{1/2}\, v_f^{1/3}\, e^{\varepsilon_0/k_BT}. \qquad (23.63)$$

Eyring propune următoarea relație de calcul a volumului liber din căldura molară de vaporizare, $\Delta^v H$:

$$v_f^{1/3} = (cRTV^{1/3})/(N_A^{1/3}\,\Delta^v H), \qquad (23.64)$$

unde c este un factor de împachetare, care pentru rețele cubice este: $c = 2$.

Notînd $N_A\varepsilon_0 = E_\eta$ (energia de activare a viscozității) se obține:

$$\eta = (N_A/V)^{2/3}\,(cRT)/\Delta^v H[(2\pi\, mk_BT)^{1/2}\, e^{E_\eta/RT} \qquad (23.65)$$

sau înlocuind constantele:

$$\eta = 1{,}09\cdot 10^{-3}(M^{1/2}T^{3/2})/(V^{2/3}\,\Delta^v H)\, e^{E_\eta/RT} = A\, e^{E_\eta/RT}. \qquad (23.66)$$

Această ecuație dă rezultate satisfăcătoare mai ales pentru lichide moleculare simple și reprezintă o încercare interesantă de aplicare a teoriei complexului activat la procese ireversibile fizice. Se observă că factorul preexponențial A depinde de temperatură, totuși variația este lentă comparativ cu exponențiala $e^{E_\eta/RT}$.

Eyring extinde teoria complexului activat și la *difuzie*. Se obține relația:

$$D = k_BT/(\lambda\cdot\eta), \qquad (23.67)$$

în care λ are aceleași dimensiuni ($\sim 10^{-8}$ cm) ca și $6\pi r$ din *relația* Stokes-Einstein [59, 51].

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 24

TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

Ecuațiile fenomenelor de transport (*legile* Newton, Fourier, Fick etc.) sînt de mult cunoscute și au fost găsite fie ca legi empirice, fie deduse pe baza unor demonstrații particularizate la fiecare din aceste fenomene. O *teorie generală* a proceselor ireversibile (fenomene de transport și reacții chimice) este *termodinamica proceselor ireversibile* (*TPI*). Termodinamica proceselor ireversibile permite, de asemenea, o interpretare teoretică consecventă și generală a fenomenelor cuplate (termodifuzia, *efect* Dufour ș.a.) și a stării staționare. Valoarea coeficienților de transport (D, η, q) nu poate fi dedusă numai pe baza *TPI*. Ea a fost făcută pe baza unor modele molecular-cinetice ale fenomenelor de transport, care s-au tratat în capitolul anterior (cap. 23).

24.1. SURSA DE ENTROPIE. FORMULAREA LOCALĂ A PRINCIPIULUI AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Formularea principiului al doilea al termodinamicii cu ajutorul ecuației (4.27) $d_iS \geqslant 0$ nu depășește cadrul termodinamicii clasice. Pentru a extinde această ecuație la procesele ireversibile, să definim *variația în timp a entropiei* împărțind ecuația (4.26), $dS = d_eS + d_iS$, cu variația elementară a timpului, dt. Se obține:

$$dS/dt = d_eS/dt + d_iS/dt, \tag{24.1}$$

unde:

$$d_iS/dt = \sigma_S, \tag{24.2}$$

τ_S este *sursa de entropie*, respectiv variația elementară a entropiei create în timp.

Din (24.2) și (4.27) rezultă ecuația:

$$\sigma_S \geqslant 0 \tag{24.3}$$

Această ecuație reprezintă o formulare foarte generală a evoluției proceselor fizico-chimice. Cînd sursa de entropie este pozitivă, în sistem au loc *procese ireversibile*. Cînd $\sigma_S = 0$, sistemul este *la echilibru*. Cînd σ_s rămîne constant în timp, sistemul se găsește în *stare staționară*. σ_S permite nu numai caracterizarea evoluției sistemului, dar și evaluarea efectivă a vitezei cu care decurg diferitele procese fizico-chimice. Pentru calculul sursei de entropie se face apel la *formularea locală a principiului al doilea al termodinamicii* sau *principiul echilibrului local*, de care ne vom ocupa în cele ce urmează.

Să considerăm un element de volum arbitrar de mic al unui sistem, dar în sens macroscopic, care să conțină totuși un număr suficient de molecule, astfel ca principiul al doilea al termodinamicii să fie aplicabil. În virtutea *principiului echilibrului local* acest volum elementar este total caracterizat de ansamblul ecuațiilor deduse din principiul întîi și al doilea al termodinamicii, *indiferent dacă sistemul este în starea de echilibru sau neechilibru*. Admiterea acestui principiu a făcut de fapt posibilă extinderea ecuațiilor termodi-

Scanned with OKEN Scanner

namice la procesele ireversibile și elaborarea cantitativă a termodinamicii proceselor ireversibile.

Principiul echilibrului local are un caracter fenomenologic; el n-a putut fi încă dedus riguros pe considerente statistice sau molecular-cinetice, dar s-au făcut și se fac încă numeroase încercări în acest domeniu [36, 91]. De asemenea, el reprezintă un caz limită care se verifică numai atunci cînd sistemul are abateri relativ mici de la starea de echilibru. În acest caz viteza macroscopică de transport (difuzia, viteza reacțiilor chimice, fluxul termic etc.) este cu mult mai mică decît viteza de relaxare moleculară a sistemului și la fiecare moment dat sistemul poate fi considerat în stare de quasiechilibru. Principiul echilibrului local permite extinderea *ecuațiilor* Gibbs (ec. 5.47) la procese ireversibile; în termodinamica proceselor ireversibile (*TPI*) se preferă utilizarea potențialului termodinamic U, respectiv următoarea *ecuație* Gibbs (v. ec. 5.47):

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i. \tag{24.4}$$

Aici potențialul chimic $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_j}$.

Principiul echilibrului local permite împărțirea ecuației (24.4) la variația elementară de timp $\mathrm{d}t$ și calculul sursei de entropie pe această cale (v. § 24.5). De asemenea, din formularea locală a principiului al doilea rezultă că în fiecare element de volum se aplică relația (4.27), $d_i S < 0$ sau sub o formă mai generală,

$$d_i S_{total} > 0, \tag{24.5}$$

ca o condiție generală de ireversibilitate.

Din ecuația (24.5) rezultă că în fiecare element de volum pot avea loc și procese cu entropie creată negativă (procese cuplate), cu condiția respectării ecuației (24.5) adică:

$$|d_i S_{cuplant}| > |d_i S_{cuplat}|. \tag{24.6}$$

Procesele cuplate pot fi interpretate riguros numai de *TPI*, ele nefiind prevăzute de termodinamica fenomenologică clasică a proceselor reversibile. Procesele *cuplate* (cu $d_i S < 0$) au loc deci pe seama proceselor *cuplante*, cu entropia creată pozitivă și mai mare în valoare absolută decît $d_i S_{cuplat}$ (ec. 24.6).

Pentru calculul sursei de entropie σ_S este necesară introducerea în cele ce urmează a unor *ecuații de bilanț de proprietate*.

24.2. ECUAȚIILE GENERALE ALE BILANȚULUI

În *TPI* se face uz de *ecuații de bilanț* ale diferitelor proprietăți, ca: masă, energie, entropie etc. Să separăm un volum ca în figura 24.1, de mediul exterior prin suprafața O și în care o mărime scalară extensivă are valoarea A (la un moment dat). De exemplu, A poate fi masa, entropia, energia internă etc. Se pune problema de a găsi variația elementară $\partial A/\partial t$, cînd volumul V (ales arbitrar) este menținut constant.

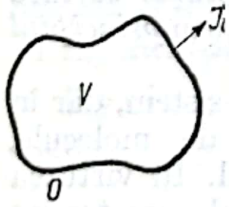


Fig. 24.1. Un volum separat de exterior prin suprafața O.

Variația lui A poate fi provocată din două cauze:

— schimbul acestei mărimi cu mediul prin suprafața O, aceasta desigur presupune că sistemul este deschis;

— mărimea A poate fi de asemenea produsă sau distrusă în volumul V.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, un component poate să apară sau să dispară în cursul unei reacții chimice, poate să apară entropie etc.; se spune în acest caz că există *surse* de proprietate A în volumul V.

Schimbul cu exteriorul este exprimat de *densitatea de flux* (sau fluxul) J'_a care are semnificația unui vector de direcție dată. Valoarea sa este dată de cantitatea de proprietate care „curge" în unitatea de timp printr-o suprafață egală cu unitatea, perpendiculară pe direcția fluxului. Fluxul (densitatea de flux) poate avea valori diferite în diferite regiuni ale suprafeței O.

Pentru a caracteriza *producerea* de proprietate s-a introdus noțiunea de *densitate de sursă*, σ_a. Cu acest simbol se notează cantitatea de proprietate scalară care se produce (semnul pozitiv) sau care dispare (semnul negativ) în unitatea de volum și în unitatea de timp. Densitatea de sursă σ_a poate fi de asemenea, diferită în diferitele domenii ale volumului.

Mai departe, în loc de *densitate de flux* și *densitate de sursă* se va utiliza prescurtat *flux* și *sursă*, subînțelegîndu-se însă că prima se referă la unitatea de suprafață, iar a doua la unitatea de volum.

Putem formula acum ecuația bilanțului:

$$\partial A/\partial t = -\int_0 J'_a \, \mathbf{dO} + \int_V \sigma_a \mathrm{d}V, \tag{24.7}$$

unde $\mathbf{dO}$ este aici un vector perpendicular pe elementul de suprafață $\mathbf{dO}$ și are valoarea $\mathbf{dO}$. Produsul scalar $J'_a \, \mathbf{dO}$ exprimă cantitatea de proprietate scalară A care curge din volumul V (înspre mediul exterior) prin elementul de suprafață $\mathbf{dO}$. Din cauza direcției alese apare semnul minus în fața integralei. Al doilea termen din partea dreaptă a ecuației (24.7) reprezintă „componenta de sursă". De remarcat că prima integrală se face pentru toată suprafața $\mathbf{O}$, pe cînd cea de a doua, pentru tot volumul V.

Proprietatea A poate fi exprimată și prin intermediul ecuației:

$$A = \int_V a \mathrm{d}V, \tag{24.8}$$

unde a se referă la unitatea de volum, fiind „densitatea" proprietății, A. Dacă A este masa, a este „masa specifică", ρ.

Din ecuațiile (24.7) și (24.8) se obține:

$$\int_V (\partial a/\partial t)\mathrm{d}V = -\int_O J'_a \mathbf{dO} + \int \sigma_a \, \mathrm{d}V. \tag{24.9}$$

Mai departe, integrala de suprafață poate fi transformată în integrală de volum cu ajutorul *teoremei lui* Gauss-Ostrogradski, care pentru cazul nostru este:

$$\int_O J'_a \mathbf{dO} = \int_V \mathrm{div}\, J'_a \mathrm{d}V. \tag{24.10}$$

Deci:

$$\int_V (\partial a/\partial t)\mathrm{d}V = \int_V (-div\, J'_a + \sigma_a)\mathrm{d}V. \tag{24.11}$$

Deoarece volumul V a fost ales arbitrar, rezultă că ecuația (24.11) se aplică oricărui volum, indiferent de dimensiunile și starea sa. O consecință a ecuației (24.11) este ecuația diferențială:

$$\partial a/\partial t = -\, div\, J'_a + \sigma_a, \tag{24.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

cunoscută sub denumirea de *ecuația locală a bilanțului*, unde *div*, *divergența*, este un operator definit de relația:

$$div J'_a = \lim_{V \to 0} \left(\oint_O J'_a \, d\mathbf{O} \right) \Big| V. \tag{24.13}$$

Semnificația fizică a divergenței $div J'_a$ rezultă din ecuația (24.12): este variația în timp a mărimii A (raportată la unitatea de volum) într-un volum infinitezimal, datorită schimbului cu mediul exterior. De multe ori fluxul J'_a de mai sus poate fi descompus în două componente:

— *O componentă convectivă*, provocată, de exemplu, de deplasarea macroscopică a unui fluid care transportă o anumită proprietate. Această componentă este produsul av, unde v este viteza de deplasare a centrului unității de volum, iar produsul av este cantitatea de proprietate din unitatea de volum care este transportată cu viteza v.

— *O componentă de transport molecular* notat cu J_a, care are loc la scară moleculară (v. cap. 23), ca de exemplu difuzia, conductibilitatea termică etc.

Deci:

$$J'_a = J_a + av, \tag{24.14}$$

$$\partial a/\partial t = - div(J_a + av) + \sigma_a = - div J_a - a \, div \, v - v \, grad \, a + \sigma_a \tag{24.15}$$

Se poate introduce derivata substanțială după L a g r a n g e :

$$da/dt = \partial a/\partial t + v \, grad \, a. \tag{24.16}$$

Din (24.15) și (24.16) se obține:

$$da/dt = - div J_a - a \, div \, v + \sigma_a, \tag{24.17}$$

care este *ecuația generală a bilanțului de proprietate* scalară și se poate descompune în: *componenta conductivă* (primul termen); *componenta convectivă* (al doilea termen) și *sursa de proprietate* (al treilea termen).

24.3. ECUAȚIA BILANȚULUI DE MASĂ

Să considerăm un mediu continuu format din n componenți ($i = 1, 2, \ldots n$). Fracția masică y_i și densitatea parțială ρ_i sînt definite de relațiile:

$$y_i = m_i / \Sigma m_i ; \qquad \Sigma y_i = 1, \tag{24.18}$$

$$\rho_i = \rho y_i \qquad \Sigma \rho_i = \rho, \tag{24.19}$$

unde: m_i este masa componentului i; ρ — densitatea sistemului, iar ρ_i (densitatea parțială) — masa componentului i din unitatea de volum a sistemului considerat.

Să presupunem că întregul sistem se deplasează cu viteza macroscopică v (viteza convectivă) și că în sistem au loc fenomene difuzive provocate de existența unor gradienți de concentrație, precum și reacții chimice care pot modifica concentrațiile componenților.

Scanned with OKEN Scanner

Să tratăm mai întîi transportul de masă de origine convectivă și difuzională. Dacă notăm cu v_i viteza efectivă de deplasare a componentului i cauzată atît de convecție cît și de difuzie, se poate scrie ecuația:

$$v_i = v + v_{di}, \tag{24.20}$$

unde v_{di} este componenta difuzivă a vitezei, iar v — cea convectivă. *Fluxul difuziv* de component i este definit de relația:

$$J_{id} = \rho_i v_{di} = \rho_i (v_i - v). \tag{24.21}$$

Fluxul convectiv este:

$$J_{ic} = \rho_i v, \tag{24.22}$$

iar fluxul total de component i va fi:

$$J_i = \rho_i v_i = J_{id} + \rho_i v. \tag{24.23}$$

Aceste fluxuri se referă la numărul de unități de masă care sînt transportate prin unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Din legea generală a conservării masei rezultă că suma totală a fluxurilor difuzive într-un sistem dat trebuie să fie nulă, deci:

$$\sum_i J_{id} = \sum_i \rho_i v_{di} = 0. \tag{24.24}$$

Din relațiile (24.20), (24.24) și (24.19) se obține următoarea relație între viteza convectivă v și vitezele absolute v_i:

$$\rho v = \sum \rho_i v_i. \tag{24.25}$$

Făcînd abstracție de sursa σ_a, înlocuind proprietatea generalizată a în ecuația (24.15) cu densitatea specifică ρ_i și ținînd seama de ec. (24.23) se obține:

$$(\partial \rho_i / \partial t)_{transp} = - div(J_{id} + \rho_i v) = - div\ \rho_i v_i. \tag{24.26}$$

Dacă însumăm relația (24.26) pentru toți componenții $i = 1, 2 \ldots n$ și ținem seama de ecuațiile (24.19) și (24.25) se obține ecuația:

$$(\partial \rho / \partial t)_{transp} = - div\ \rho\ v. \tag{24.27}$$

Forma substanțială a ecuației (24.26) este (v. ec. 24.17):

$$(d\rho_i / dt)_{transp} = - div\ J_{id} - \rho_i\ div\ v, \tag{24.28}$$

iar a ecuației (24.27) este (v. ec. 24.16):

$$(d\rho / dt)_{transp} = - div\ \rho\ v + v\ grad\ \rho = - \rho\ div\ v. \tag{24.29}$$

Din ecuațiile $y_i = \rho_i / \rho$ și $dy_i/dt = (1/\rho)(d\rho_i/dt) - (\rho_i/\rho^2)(d\rho/dt)$ și ecuația (24.28) se obține:

$$(dy_i/dt)_{transp} = - (1/\rho) div\ J_{id} - (\rho_i/\rho) div\ v - (y_i/\rho)(d\rho/dt). \tag{24.30}$$

Introducînd volumul specific $\bar{v} = 1/\rho$ și făcînd uz de ecuația (24.29) rezultă:

$$(dy_i/dt)_{transp} = - \bar{v}\ div\ J_{id}. \tag{24.31}$$

Scanned with OKEN Scanner

Sursa de masă a componenților individuali într-un sistem cu mai mulți componenți provine din formarea sau consumarea acestora în cursul reacțiilor chimice. Relația de definire a *avansării reacției* λ (v. § 12.1) $n_i - n_{i,0} = \nu_i \lambda$ (v. ec. 12.3) poate fi scrisă și sub forma*:

$$m_i = m_{i,0} = \nu_i M_i \lambda, \tag{24.32}$$

unde M_i este masa moleculară a componentului i, iar $m_{i,0}$ și m_i sînt masele componentului i la $\lambda = 0$ și la λ dat.

Pentru a exprima avansarea reacției funcție de densitatea parțială, să împărțim ecuația (24.32) cu volumul sistemului V. Rezultă relația:

$$\rho_i - \rho_{i,0} = \nu_i M_i x, \tag{24.33}$$

unde x este avansarea raportată la unitatea de volum, denumită în cinetica chimică, *conversie*. (v. partea a VIII-a).

Sursa de masă, respeciv masa de component i creată prin reacție chimică în unitatea de timp și unitatea de volum, este:

$$(\mathrm{d}\rho_i/\mathrm{d}t)_{chim} = \sigma_{\rho i} = \nu_i M_i (\mathrm{d}x/\mathrm{d}t). \tag{24.34}$$

Notația „*chim*" ne arată că este vorba de variația în timp a densității parțiale ρ_i, cauzată numai de desfășurarea reacției chimice.

Dar $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ este tocmai viteza de reacție v_r definită cu ajutorul avansării λ (v. § 25.1), sau fluxul chimic J_{chim}:

$$\bar{v}_r = \bar{J}_{chim} = (\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t) \qquad (24.35) \text{ sau } v_r \equiv J_{chim} = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t, \tag{24.36}$$

v_r respectiv J_{chim} reprezintă viteza de reacție raportată la unitatea de volum. Deci, pentru sursa de masă se poate scrie ecuația:

$$\sigma_{\rho i} = \nu_i M_i J_{chim}. \tag{24.37}$$

Dacă în sistem au loc $\mathcal{R}$ reacții chimice indepenmdente, atunci *sursa de masă* pentru componentul i va fi:

$$(\mathrm{d}\rho_i/\mathrm{d}t)_{chim}\ \sigma_{\rho i} = = \sum_{l=1}^{\mathcal{R}} \nu_{il} M_i J_{chim,1}. \tag{24.38}$$

Făcînd înlocuirile $\rho_i = \rho y_i$ (v. ec. 24.19) și introducînd volumul specific $1/\rho = \bar{v}$, se obține *ecuația sursei de masă exprimată în funcție de fracția masică* y_i:

$$(\mathrm{d}y_i/\mathrm{d}t)_{chim} = \bar{v} \sum_{l=1}^{\mathcal{R}} \nu_{il} M_i J_{chim,l}, \tag{24.39}$$

unde $\bar{J}_{chim,e}$ este viteza de reacție pentru reacția 1.

Pentru fiecare reacție chimică individuală cu n componenți, din legea conservării masei rezultă:

$$\sum_{i=1}^{n} \sigma_{\rho i} = \sum_{i=1}^{n} \nu_{il} M_i J_{chim,1} = 0. \tag{24.40}$$

---

* În acest capitol, pentru simplificarea notației se utilizează *convenția*: $\nu_i < 0$ pentru reactanți și $\nu_i > 0$ pentru produșii de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Prin însumarea ecuațiilor (24.31) și (24.39) se obține ecuația generală a bilanțului de masă:

$$dy_i/dt = (dy_i/dt)_{transp} + (dy_i/dt)_{chim},$$

$$dy_i/dt = -\bar{v}\, div\, J_{id} + \bar{v}\sum_{l=1}^{\mathcal{R}} \nu_{il} M_i J_{chim.\, l} \qquad (24.41)$$

care va fi utilizată în paragraful următor pentru deducerea ecuației sursei de entropie.

24.4. ECUAȚIA BILANȚULUI DE ENERGIE ȘI DE IMPULS

Ecuația bilanțului de energie se deduce pe baza unui raționament asemănător cu cel de la bilanțul de masă. Se pornește de la formularea locală a bilanțului de energie

$$\partial \rho\bar{u}/\partial t = -\, div\, J'_{\rho\bar{u}} + \sigma_{\rho\bar{u}}, \qquad (24.42)$$

unde:

$$J'_{\rho\bar{u}} = J_q + \rho\bar{u}v; \qquad (24.42,\ a)$$

$J'_{\rho\bar{u}}$ este fluxul total de energie internă; J_q — (fluxul termic) este fluxul conductiv; $\rho\bar{u}v$ — fluxul convectiv; $\bar{u}$ — energia internă raportată la unitatea de volum; $\sigma_{\rho\bar{u}}$ — *sursa de energie internă*; o componentă a sursei este disiparea energiei interne prin frecare internă datorită curgerii viscoase a fluidului.

Dacă sistemul este plasat într-un cîmp electric, magnetic etc., în componența sursei mai intră forțele externe F_i, care acționează asupra unității de masă. De exemplu, în cîmpul gravitațional forța F_i este chiar accelerația gravitației g, adică $F_i = g$. Pentru calculul sursei de energie internă, $\sigma_{\rho\bar{u}}$ este necesar și bilanțul de impuls. Se poate demonstra că în cazuri mai simple, ecuația de bilanț de impuls total are forma:

$$\rho(dv/dt) = -\,\text{grad}\, P - Div\, \pi + \sum_i \rho_i F_i, \qquad (24.43)$$

unde v este viteza de convecție a sistemului; P — presiunea hidrostatică; π — tensorul viscozitate rezultat din tensorul presiunilor $\tilde{\pi} = P \cdot 1 + \pi$, 1 fiind tensorul unitate. Pentru divergența unui tensor (care este un vector) s-a utilizat notația *Div*.

Considerînd forțele externe nule, se obține în final următoarea ecuație a bilanțului de energie internă:

$$d\bar{u}/dt = -\,\bar{v}\, div\, J_q - P(d\bar{v}/dt) - \bar{v}\pi\colon Grad\ v, \qquad (24.44)$$

unde $\bar{v}$ este volumul specific ($v = 1/\rho$). Pentru gradientul unui vector (care este un tensor) se utilizează notația *Grad*. Notația π: *Grad v* reprezintă produsul intern (dublu) contractat al tensorilor π și *Grad v*, (de ordin 2) care conduce la un scalar.

Deducerea riguroasă a ecuațiilor (24.43), (24.44) este laborioasă și poate fi găsită în lucrări de specialitate [9, 11, 29, 36, 67].

Scanned with OKEN Scanner

În conformitate cu principiul echilibrului local se pot aplica ecuațiile termodinamicii oricărui volum arbitrar, oricît de mic (dar încă macroscopic), chiar dacă în sistemul respectiv au loc procese ireversibile (în anumite condiții limitative despre care s-a vorbit mai sus). Pe această bază se poate elabora o *ecuație de calcul a sursei de entropie în funcție de diverse variabile care determină desfășurarea procesului*: *temperatură, presiune, volum, concentrație*, precum și *avansarea reacției*, dacă în sistem au loc reacții chimice. În acest scop să plecăm de la *ecuația lui* Gibbs (ec. 24.4); dacă introducem notațiile $n_i = m_i/M_i$ și $\mu_i = \overline{\mu}_i M_i$, unde $\overline{\mu}_i$ este potențialul chimic specific (raportat la unitatea de masă), ecuația (24.4) se poate scrie în forma:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{n} \overline{\mu}_i \mathrm{d}m_i \,. \tag{24.45}$$

În *TPI* este preferabil ca mărimile termodinamice să se refere la cantitatea de masă sau de volum. Împărțind ecuația (24.45) cu masa sistemului și notînd: $\bar{s} = S/m$; $\bar{u} = U/m$; $\bar{v} = V/m$; $y_i = m_i/m$, se obține:

$$T\,\mathrm{d}\bar{s} = \mathrm{d}\bar{u} + P\,\mathrm{d}\bar{v} - \sum_i \overline{\mu}_i\,\mathrm{d}y_i. \tag{24.46}$$

Mărimile $\bar{s}$, $\bar{u}$ și $\bar{v}$ sînt mărimi specifice care se referă la unitatea de masă.

Pe baza formulării locale a principiului al doilea, *ecuația lui* Gibbs se aplică și dacă în sistem au loc procese ireversibile, fiind deci valabilă forma substanțială a ecuației (24.46), respectiv:

$$\mathrm{d}\bar{s}/\mathrm{d}t = (1/T)\mathrm{d}\bar{u}/\mathrm{d}t + (1/T)P\,\mathrm{d}\bar{v}/\mathrm{d}t - (1/T)\sum_i \overline{\mu}_i \mathrm{d}y_i/\mathrm{d}t, \tag{24.47}$$

prin care se introduce parametrul timp t în termodinamică.

Introducînd în (24.47) ecuația bilanțului de masă (24.41) și ecuația bilanțului de energie (24.44) se obține:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\bar{s}/\mathrm{d}t = &- \bar{v}(1/T)\,div\,J_q - \bar{v}(1/T)\,(\Pi : Grad\ v) + \\ &+ \bar{v}(1/T)\sum_i \overline{\mu}_i\,div\,J_{id} - \bar{v}(1/T)\sum_i\sum_l \nu_{il} M_i \overline{\mu}_i J_{chim,l}.\end{aligned} \tag{24.48}$$

Se mai pot scrie următoarele ecuații:

$$(\overline{\mu}_i/T)\,div\,J_{id} = div\,(J_{id}\,\overline{\mu}_i/T) - J_{id}\,grad\,(\overline{\mu}_i/T), \tag{24.49}$$

$$(1/T)\,div\,J_q = div\,(J_q/T) + (1/T^2)\,J_q\,grad\,T \tag{24.50}$$

Prin înmulțirea relației (24.48) cu densitatea ρ și introducerea ecuațiilor (24.49) și (24.50) se obține:

$$\begin{aligned}\rho\mathrm{d}\bar{s}/\mathrm{d}t = &- div\,(J_q - \sum_i \overline{\mu}_i J_i)/T - (1/T^2)J_q\,grad\,T - \sum J_{id}\,grad\,(\overline{\mu}_i/T) - \\ &- (1/T)\sum_i\sum_l \mu_i\,\nu_{il}\,J_{chim,l} - (\pi : Grad\ v)/T.\end{aligned} \tag{24.51}$$

Scanned with OKEN Scanner

În ecuația (24.51) s-a revenit la potențialul chimic molar $\mu_i = \overline{\mu}_i M_i$. Pe de altă parte (v. ec. 5.54) potențialul chimic este definit ca $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_j} = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ și deci:

$$\sum_i \nu_{il}\mu_i = \Delta^r G_{T,P} = -A, \tag{24.52}$$

unde $\Delta^r G_{T,P}$ este entalpia liberă de reacție (v.ec. 5.61), iar A este afinitatea chimică.

Se poate demonstra [36] că primul termen (divergența) din partea dreaptă a ecuației (24.51) este egal cu schimbul de entropie $d_e\rho\bar{s}/dt$, restul termenilor reprezentînd entropia creată pe unitatea de volum, $\sigma_s = d_i\rho\bar{s}/dt$, așa cum rezultă din ecuația:

$$\sigma_S = d\rho\bar{s}/dt - d_e\rho\bar{s}/dt \geqslant 0 \tag{25.53}$$

Să introducem notațiile:

$$X_q = -(grad\ T)/T^2 = grad\ (1/T),$$

$$X_{id} = -grad\ (\overline{\mu}_i/T)$$

și

$$X_{chim,1} = \left(\sum_i \nu_{il}\mu_i\right)/T = (A_l/T),$$

$$X_v = -(Grad\ v)/T.$$

Mărimile X_q, X_{id}, X_{chim}, și X_v sînt *forțele termodinamice*, care au un rol important în *TPI*. Pentru uniformitate să introducem și notația $\pi = J_\eta$, unde J_η are semnificația unui flux de impuls disipat datorită viscozității fluidului η.

Ecuația sursei de entropie raportată la unitatea de volum va fi deci:

$$\sigma_s = J_q X_q + \sum_i J_{id}X_{id} + \sum_l J_{chim,1}X_{chim,1} + J_\eta X_v \geqslant 0. \tag{24.54}$$

Se vede că sursa de entropie este formată din patru termeni, fiecare din aceștia reprezentînd un produs dintre o *forță termodinamică* și un *flux termodinamic*. Forțele termodinamice (cu excepția lui X_v care este un gradient de viteză) sînt mărimi pur termodinamice, care declanșează fluxurile termodinamice, mărimi de natură cinetică: J_q — fluxul de căldură, J_{id} — fluxul de masă, $J_{chim,\,l}$ — fluxul chimic (viteza de reacție) și J_η — fluxul de impuls disipat prin frecare internă (viscozitate).

În decursul proceselor termodinamice ireversibile, atît forțele cît și fluxurile termodinamice au valori pozitive, care devin egale cu zero la echilibru.

24.6. ECUAȚIILE FENOMENOLOGICE. ECUAȚIA DE RECIPROCITATE

Perechile de fluxuri și forțe termodinamice al căror produs constituie termenii sursei de entropie (ec. 24.54 cu o structură biliniară) reprezintă *fluxurile și forțele conjugate*. Dar în decursul proceselor ireversibile mai pot apărea și *fenomene cuplate*, prevăzute de principiul echilibrului local (vezi § 24.1).

Scanned with OKEN Scanner

Între fluxuri și forțe termodinamice trebuie deci să existe următoarea relație:

$$J_j = f(X_1, \ X_2, ..., X_n); \ \ j = 1, \ 2, \ .., n, \tag{24.55}$$

fiecare flux fiind o funcție de toate forțele, atît cele conjugate cît și cele cuplate, iar în sistem vor exista atîtea fluxuri cîte forțe efective există. Un postulat de bază al *TPI* este existența unei *dependențe liniare între fluxuri și forțe*. Deci ecuația (24.55) va lua forma:

$$J_j = \sum_{k=1}^{n} L_{jk} X_k; \quad j = 1, \ 2, ..., n, \tag{24.56}$$

unde L_{jk} sînt *coeficienții fenomenologici* considerați constanți. Ecuațiile de tip (24.56) se numesc *ecuații fenomenologice*.

Liniaritatea ecuațiilor fenomenologice reprezintă o *aproximare* inspirată de forma liniară a ecuațiilor empirice ale fenomenelor de transport (ec. 23.2; 23.4; 23.8) și care se confirmă numai la abateri relativ mici ale sistemului de la starea de echilibru. De exemplu, ecuații liniare se pot aplica la curgerea laminară, dar nu la cea turbulentă. În unele cazuri, de exemplu la reacțiile chimice, apar abateri apreciabile de la liniaritate, chiar în apropierea echilibrului (v. § 25.1).

Pentru exemplificare să discutăm unele cazuri concrete de procese ireversibile. În primul caz, într-o soluție lichidă sau într-un amestec de gaze există la început numai un gradient de temperatură, respectiv o forță termică pe care s-o notăm cu X_q. Această forță declanșează un flux termic conjugat J_q. Fenomenul are loc cu respectarea principiului al doilea al termodinamicii, entropia creată $d_i S > 0$ și sursa de entropie $\sigma_s > 0$. Dar s-a constatat experimental că existența unui flux termic are ca *efect cuplat* apariția unui gradient de concentrație, respectiv un flux difuzional J_d (transport de masă). Transportul difuzional de masă provocat de un gradient de temperatură se numește *termodifuzie*.

Acesta este un fenomen *cuplat*, care decurge cu $d_i S < 0$ și $\sigma_s < 0$ și deci contrazice aparent principiul al doilea al termodinamicii (deoarece se produce de la sine un gradient de concentrație într-un sistem cu o concentrație inițial uniformă), dar este în concordanță cu principiul echilibrului local (v. § 24.1) și a fost confirmat experimental.

În al doilea caz, tot într-un sistem multicomponent, să presupunem că există inițial numai un gradient de concentrație, respectiv o forță difuzională X_d, care provoacă fluxul *conjugat* difuzional J_d și a unui gradient de temperatură. Dar s-a constatat experimental apariția unui flux termic J_q *cuplat*, *efectul* D u f o u r, provocat de existența unui gradient de concentrație.

Să ne întoarcem la primul caz, cînd există inițial o singură forță termodinamică, cea termică, pe care s-o notăm de această dată cu X_1, și să analizăm *toate* procesele conjugate și cuplate care pot apărea într-un sistem bicomponent monofazic în aceste condiții. Sistemul este considerat în echilibru mecanic, viteza convectivă este nulă și deci nu apar fluxuri de disipare a energiei prin frecare internă, adică $J_\eta = 0$. Se consideră de asemenea că în sistem nu au loc reacții chimice.

Anticipînd că numai *difuzia* și *conductibilitatea termică* se pot cupla între ele (vezi mai jos *principiul* C u r i e) și aplicînd ecuația (24.56) se pot scrie

Scanned with OKEN Scanner

următoarele *ecuații fenomenologice liniare*, care exprimă ansamblul proceselor ireversibile care pot avea loc în sistem:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \tag{24.57}$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \tag{24.58}$$

Deci în sistem vor exista două fluxuri: J_1 — fluxul termic de transport de energie și J_2 — fluxul difuziv de transport de masă. Fiecare flux este o combinație liniară de două subfluxuri. Subfluxul cuplat $L_{21} X_1$ reprezintă *termodifuzia*. Termodifuzia creează un gradient de concentrație și deci o forță termodinamică difuzională X_2 și *fluxul conjugat* cu aceasta, $L_{22} X_2$, care tinde să egaleze concentrațiile și are loc cu $\sigma_s > 0$. Dar forța X_2 mai provoacă și *fluxul cuplat* $L_{12} X_2$, respectiv un flux termic cauzat de existența unui gradient de concentrație, *efectul* D u f o u r, care decurge în sensul micșorării fluxului termic principal $L_{11} X_1$. De menționat că de obicei fluxul termic *principal* $L_{11} X_1$ este *predominant* în sistem; această comportare rezultă și din principiul general al echilibrului local și din verificări experimentale. În metodele curente de determinare a conductibilității termice, celelalte trei subfluxuri secundare pot fi neglijate, iar pentru a le pune în evidență se aleg condiții experimentale adecvate (v. mai departe „Termodifuzia").

24.6.1. EFECTE ÎNCRUCIȘATE. TEOREMA LUI CURIE. PRINCIPIUL DE RECIPROCITATE AL LUI ONSAGER

Subfluxurile $L_{12} X_2$ și $L_{21} X_1$ din ec. (24.57)—(24.58) sînt exemple de *efecte încrucișate*. În general fluxurile încrucișate sînt de forma:

$$J_j = L_{jk} X_k \quad \text{și} \quad J_k = L_{kj} X_j,$$

adică fluxul J_j este provocat de forța X_k și fluxul J_k este provocat de forța X_j. În afară de *termodifuzie* și *efectul* D u f o u r, *mai sînt numeroase alte fenomene încrucișate*, ca de exemplu *fenomenele termoelectrice*: diferența de temperatură între cele două suduri ale unui termocuplu produce un flux de sarcini electrice, iar diferența de potențial electric produce un flux de energie (*efectul* P e l t i e r).

Interdependența dintre fluxuri și forțe este limitată de *principiul de restricție a lui* C u r i e după care fluxurile și forțele cu caracter tensorial diferit nu cuplează între ele.

Putem clasifica procesele ireversibile după caracterul lor tensorial, astfel:

— *fenomene scalare*, cum sînt reacțiile chimice și fenomenele de relaxare molecular-cinetice;

— *procese vectoriale*, cum sînt difuzia, conducția termică, conducția electrică; s-au dat mai sus exemple de încrucișare a acestor fenomene;

— *procese tensoriale*, cum ar fi curgerea vîscoasă.

Reacțiile chimice nu pot provoca procese vectoriale sau tensoriale și invers.

Principiul de reciprocitate al lui O n s a g e r (1931) postulează egalitatea coeficienților fenomenologici încrucișați, adică:

$$L_{jk} = L_{kj} \tag{24.59}$$

Ecuația de reciprocitate a lui O n s a g e r reprezintă un postulat rezultat din generalizarea observațiilor experimentale, la fel ca și principiile termo-

Scanned with OKEN Scanner

dinamicii, iar justificarea ei molecular-cinetică sau statistică face obiectul unor cercetări [36, 91]. Relația de reciprocitate introduce o simplificare considerabilă în studiul fenomenelor ireversibile.

Pornind de la ecuațiile fenomenologice liniare,

$$J_j = \sum_{k=1}^{n} L_{jk} X_k; \quad j = 1, 2, \ldots n \tag{24.60}$$

și de la ecuația sursei de entropie,

$$\sigma_s = \sum_{j=1}^{n} X_j J_j, \tag{24.61}$$

se obține:

$$\sigma_s = \sum_{j=1}^{n} L_{jj} X_j^2 + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq 1}}^{n} (L_{kj} + L_{jk}) X_j X_k. \tag{24.62}$$

Pentru ca procesul ireversibil să aibă loc este necesar ca $\sigma_s > 0$. Deoarece forțele termodinamice sînt independente, din considerente matematice rezultă următoarele proprietăți ale coeficienților fenomenologici

$$L_{jj} > 0 \tag{23.63}$$

și

$$L_{kk} L_{jj} - L_{jk} L_{kj} > 0. \tag{24.64}$$

Condițiile de mai sus sînt în concordanță cu observațiile practice: *coeficienții fenomenologici proprii sînt întotdeauna pozitivi*, pe cînd *coeficienții încrucișați* (coeficientul de difuzie termică, coeficientul D u f o u r) *nu au semnul definit*. De asemenea, cei din urmă sînt mult mai mici decît cei dintîi.

24.7. STAREA STAȚIONARĂ

În termodinamica clasică starea de echilibru este caracterizată prin valoarea minimă a potențialelor termodinamice, de exemplu a lui $F_{T,V}$ sau $G_{T,P}$. Deoarece echilibrul reprezintă un caz special al stărilor staționare, s-a pus problema găsirii unui *criteriu de extremum de caracterizare a stărilor staționare*. Acest criteriu a fost găsit de P r i g o g i n e — *principiul sursei de entropie minime*.

În stare staționară $\sigma_s = \sigma_s$ *(minim)*. Acest principiu acționează în limitele de valabilitate a ecuațiilor fenomenologice liniare. În stare staționară, deși sistemul nu este la echilibru, proprietățile lui rămîn constante în timp, deci:

$$\sigma_s = \sigma_s \, (minim) \neq 0 \tag{24.65}$$

și

$$d\sigma_s/dt = 0. \tag{24.66}$$

Să ilustrăm starea staționară cu sistemul de ecuații (24.57)—(24.58). Să considerăm un sistem monofazic cu doi componenți A și B, în care se menține constant numai gradientul de temperatură, respectiv forța termică X_1. După

un timp, procesul ajunge la o *stare staționară*, cînd fluxul termic $J_1 = const.$, iar fluxul difuzional $J_2 = 0$. În starea staționară cele două fluxuri componente ale fluxului difuzional J_2 se anulează reciproc. Gradientul de concentrație creat de termodifuzie acționează în sensul egalării concentrațiilor, dar termodifuzia acționează în sens contrar; în starea staționară rezultă un flux difuzional nul, dar un *gradient de concentrație constant.*

Fluxul termic efectiv J_1 are de asemenea două componente: fluxul termic direct $L_{11}X_1$ este micșorat de *efectul* D u f o u r $L_{12}X_1$, care este în general cu mult mai mic decît primul. În sistemul nostru sursa de entropie va fi:

$$\sigma_s = J_1X_1 + J_2X_2.$$

Luînd în considerare ecuațiile fenomenologice liniare și principiul de *reciprocitate al lui* O n s a g e r se poate scrie:

$$\sigma_s = L_{11}X_1^2 + 2\,L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2.$$

Deoarece X_1 este menținut constant, variația lui σ_s în decursul procesului depinde numai de X_2. La începutul procesului, X_2 este zero, apoi crește datorită apariției unui gradient de concentrație, iar în stare staționară:

$$\partial\sigma_s/\partial X_2 = 2\,L_{12}X_1 + 2\,L_{22}X_2 = 2\,J_2 = 0. \qquad (24.67)$$

Deci fluxul J_2 este nul. Pentru a decide că punctul extrem al funcției $\sigma_s = f(X_1)$ este un minimum, să scriem derivata de ordinul doi:

$$\partial^2\sigma_s/\partial X_2^2 = 2\,L_{22} > 0$$

Aceasta este pozitivă deoarece L_{22} este pozitiv întotdeauna (v. ec. 24.63). Principiul sursei de entropie minime este ilustrat în figura 24.2. Dacă pornim, de exemplu, de la $X_2 = 0$ se ajunge la o micșorare a lui σ_s prin apariția unui gradient de concentrație pînă se atinge $\sigma_{s.min}$. Putem porni și din partea dreaptă a figurii. În condițiile $X_1 = const.$ sistemul va tinde către o micșorare a gradientului de concentrație, pînă la valoarea sa staționară.

Cazul discutat mai sus este o stare staționară de ordinul unu, deoarece a fost menținută constantă o singură forță termodinamică, X_1. Dacă s-ar menține constantă și forța X_2, respectiv gradientul de concentrație, am avea o stare staționară de ordinul doi. Dacă nici una din forțele termodinamice nu sînt controlate, sistemul ajunge la echilibru $\sigma_s = 0$. Echilibrul poate fi deci tratat ca o stare staționară de ordinul zero.

Starea staționară poate fi realizată numai în sisteme deschise, cînd entropia creată poate fi transmisă mediului exterior. Sistemele izolate evoluează întotdeauna spontan spre starea de echilibru.

Să tratăm un caz generalizat; fie X_1, X_2, ..., X_n, n forțe termodinamice independente ce acționează în sistem. Să presupunem că dintre acestea q. forțe au valori constante, iar X_{q+1}, X_{q+2}, ..., X_n vor varia, pînă cînd sistemul ajunge în starea staționară. Deci, vom avea un proces staționar de gradul q.

Sursa de entropie este:

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^{n} X_iJ_i. \qquad (24.68)$$

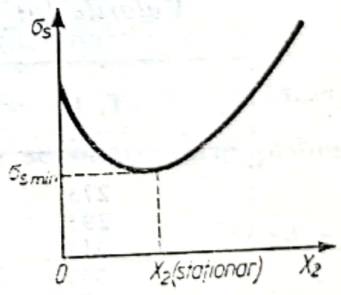


Fig. 24.2. Principiul sursei de entropie minime.

Condiția ca sursa de entropie să aibă valoarea minimă este să fie satisfăcută următoarea ecuație:

$$\partial\sigma_s/\partial X_m = 0;\ m = q+1,\ q+2,\ \ldots,\ n. \tag{24.69}$$

În aceste condiții, în stare staționară toate fluxurile conjugate cu forțele constante devin constante, iar fluxurile neconjugate cu forțele constante devin nule.

24.8. UNELE APLICAȚII ALE TERMODINAMICII PROCESELOR IREVERSIBILE

24.8.1. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Dacă un sistem monocomponent este supus unui gradient de temperatură, se aplică relația:

$$J_q = L_{qq} X_q, \tag{24.70}$$

unde: L_{qq} este coeficientul fenomenologic termic, iar X_q — forța termodinamică termică. Introducînd X_q prin relația: (v. și § 24.5)

$$X_q = -\ (grad\ T)/T^2, \tag{24.71}$$

se obține:

$$J_q = -\ (L_{qq}/T^2)\ grad\ T. \tag{24.72}$$

Comparînd cu *ecuația lui* Fourier:

$$J_q = -\ q\ grad\ T, \tag{24.73}$$

se obține următoarea corelație între coeficientul de conductibilitate termică q și coeficientul fenomenologic L_{qq}:

$$q = L_{qq}/T^2. \tag{24.74}$$

În tabelul 24.1 sînt prezentate q și L_{qq} pentru apă la diverse temperaturi.

Tabelul 24.1

Valorile lui q și L_{qq} pentru apă la diferite temperaturi

T, K	q kcal · m^{-1} · h^{-1} · grad^{-1}	L_{qq} kcal · grad · m^{-1} · h^{-1}
273	0,485	$3{,}6 \cdot 10^4$
293	0,515	$4{,}4 \cdot 10^4$
313	0,540	$5{,}3 \cdot 10^4$
333	0,561	$6{,}2 \cdot 10^4$
253	0,567	$7{,}2 \cdot 10^4$
373	0,586	$8{,}2 \cdot 10^4$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un sistem bicomponent izoterm în care se neglijează *efectul* D u f o u r, *fluxul difuzional* va fi (în absență de forțe externe F și considerînd sistemul în echilibru mecanic):

$$J_d = - L_{dd}(X_{d_1} - X_{d_2}), \tag{24.75}$$

unde X_{d_1} și X_{d_2} se referă la cei doi componenți 1 și 2, care desigur difuzează în sens contrar. Introducînd relația (v. și § 24.5):

$$X_d = -(1/T) \sum_i grad\ \bar{\mu}_i, \tag{24.76}$$

la T constant, se poate scrie:

$$J_d = - L_{dd}(1/T)\ grad\ (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2)_{T,P}, \tag{24.77}$$

unde $\bar{\mu}_1$ și $\bar{\mu}_2$ sînt cele două potențiale chimice, iar difuzia este considerată liniară.

Să scriem *ecuația* G i b b s - D u h e m (ec. 5.57) utilizînd fracțiile masice y_i (v. ec. 24.18) în loc de cele molare și potențialul chimic specific $\bar{\mu}_i = \mu_i/M_i$ (v. ec. 24.45):

$$y_1\, d\bar{\mu}_1 + y_2\, d\bar{\mu}_2 = 0, \tag{24.78}$$

$$\text{sau } y_1\, grad\ \bar{\mu}_1 + y_2\ grad\ \bar{\mu}_2 = 0. \tag{24.79}$$

Deci grad $\bar{\mu}_2 = -(y_1/y_2)\ grad\ \bar{\mu}_1$ și se poate elimina $\bar{\mu}_2$ din ec. (24.77) astfel:

$$grad\ \bar{\mu}_1 - grad\ \bar{\mu}_2 = (1 + y_1/y_2)\ grad\ \bar{\mu}_1 - (grad\ \bar{\mu}_1)/y_2. \tag{24.80}$$

Potențialul chimic al unei soluții ideale exprimat prin fracția masică este:

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1^{\circ} + (RT/M_1) \ln y_1, \tag{24.81}$$

iar grad $\bar{\mu}_1 = (RT/M_1)\ grad \ln y_1 = RT\ grad\ y_1/(M_1 y_1)$.

Din (24.80) și (24.81) rezultă:

$$grad\ (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) = [RT/(M_1 y_1 y_2)] \cdot grad\ y_1. \tag{24.82}$$

Ecuația (24.82) permite exprimarea forței termodinamice difuzionale X_d în funcție de fracțiile masice (sau de concentrații), care spre deosebire de potențialele chimice (v. ec. 24.76) sînt accesibile unor măsurători directe:

$$X_d = - (1/T)\ grad\ (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2)_{T,P} = - (R/M_1 y_1 y_2)\ grad\ y_1. \tag{24.83}$$

Înlocuind în (24.77) se obține pentru fluxul difuzional:

$$J_d = - [(RL_{dd})/(M_1 y_1 y_2)]\ grad\ y_1. \tag{24.84}$$

Dacă exprimăm fluxul de masă în grame/cm^2 · s se poate scrie prima *lege* a lui F i c k sub forma:

$$J_d = - D\ grad\ \rho_1 \tag{24.84, a}$$

sau

$$J_d = - D\rho\ grad\ y_1. \tag{24.84, b}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin identificarea relațiilor (24.84) și (24.84, *b*) rezultă următoarea ecuație de *corelare între coeficientul de difuzie* D *și coeficientul fenomenologic* L_{dd}:

$$D = (RL_{dd})/(M_1 \rho y_1 y_2). \tag{24.84, c}$$

Se remarcă de asemenea că într-un sistem cu doi componenți există un singur coeficient de difuzie D, ca o consecință a *ecuației* Gibbs-Duhem. În general, într-un sistem de n componenți vor exista $(n-1)$ coeficienți de difuzie independenți.

Ecuația (24.84, *a*) poate fi înmulțită cu $1/M_1$ (M_1 — masa molară) introducîndu-se astfel concentrația molară $c = \rho_1/M_1$ și fluxul molar de difuzie $J_d^m = J_d/M_1$:

$$J_d^m = -D \, grad \, c. \tag{24.85}$$

Similar ecuația (24.26) devine:

$$\partial c/\partial t = -div \, J_d^m, \tag{24.86}$$

dacă nu există convecție ($v = 0$).

Înlocuind (24.85) în (24.86) se obține:

$$\partial c/\partial t = div \, [D \, grad \, c]. \tag{24.87, a}$$

Dacă procesul de difuzie are loc la T și P constante, iar coeficientul de difuzie D nu depinde de concentrație, ecuația (24.87, *a*) devine:

$$\partial c/\partial t = D \, div \, grad \, c = D\Delta c, \tag{24.87, b}$$

unde Δ este operatorul laplacean. Această expresie constituie ecuația a II-a a lui Fick pentru difuzie nestaționară. În sistemul fizic cartezian, ecuația (24.87, *b*) este:

$$\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2 + \partial^2 c/\partial y^2 + \partial^2 c/\partial z^2). \tag{24.87, c}$$

care pentru o singură direcție de difuzie se reduce la ecuația (23.10).

24.8.3. TERMODIFUZIA. EFECTUL DUFOUR

Să revenim la ecuațiile (24.57) și (24.58) introducînd următoarele notații: fluxul termic $J_1 = J_q$, fluxul difuziv $J_2 = J_d$, coeficienții fenomenologici direcți $L_{11} = L_{qq}$ și $L_{22} = L_{dd}$. Coeficienții fenomenologici indirecți sînt $L_{12} = L_{qd}$ și $L_{21} = L_{dq}$, iar forțele termodinamice X_q și X_d sînt date de ecuațiile (24.71) și (24.83).

Să considerăm un sistem bicomponent omogen fără reacții chimice, în care forța termodinamică principală este X_q, respectiv un gradient de temperatură; sistemul este în stare de repaus mecanic ($J_\eta = 0$), iar ambele fluxuri, difuziv și termic, sînt unidimensionale, respectiv mărimile vectoriale pot fi înlocuite cu cele scalare. În aceste condiții se pot scrie ecuațiile:

$$J_q = -L_{qq} \, (grad \, T)/T^2 - L_{qd}(R/M_1 y_1 y_2) \, grad \, y_1, \tag{24.88}$$

$$J_d = -L_{dq} \, (grad \, T)/T^2 - L_{dd}(R/M_1 y_1 y_2) \, grad \, y_1. \tag{24.89}$$

Pentru *efectul* Dufour și pentru termodifuzie sînt cunoscute următoarele ecuații empirice [64].

Scanned with OKEN Scanner

$$J_{Dufour}\left(\frac{\text{calorii}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right) = (1/M_1)\rho RT^2\, D\,(\text{D u f o u r})\ grad\ y_1. \quad (24.90)$$

$$J_{termodifuzie}\left(\frac{\text{grame}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right) = \rho y_1 y_2 D\ (termodifuzie)\ grad\ T. \quad (24.91)$$

D (D u f o u r) și D *(termodifuzie)* sînt coeficienți independenți de concentrație, care au dimensiunile $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$. Egalînd ec. (24.90) cu subfluxul D u f o u r $L_{qd}X_q$ din ec. (24.88) și ecuația (24.91) cu subfluxul termodifuziv $L_{dq}X_d$ din ec. (24.89) se obține:

$$D\ (\text{D u f o u r}) = L_{qd}/\rho y_1 y_2 T^2 \quad (24.92)$$

$$D\ (termodifuzie) = L_{dq}/\rho y_1 y_2 T^2. \quad (24.93)$$

Aplicînd *relația de reciprocitate a lui* O n s a g e r, $L_{qd} = L_{dq}$ rezultă că cei doi coeficienți (sînt egali între ei, o concluzie originală și interesantă a termodinamicii proceselor ireversibile.

$$D(termodifuzie) = D(\text{D u f o u r}),\ cm^2 \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}. \quad (24.94)$$

Introducînd în relațiile (24.88) și (24.89) semnificația coeficienților fenomenologici din ecuațiile (24.74), (24.87), (24.92) și (24.93) se obțin relațiile:

$$J_q = -\,q\ grad\ T - (\rho RT^2/M_1)\ D\ (\text{D u f o u r})\ grad\ y_1, \quad (24.95)$$

$$J_d = -\,\rho y_1 y_2 D\ (termodifuzie)\ grad\ T - \rho\ D\ grad\ y_1. \quad (24.96)$$

Aceste ecuații ne permit determinarea experimentală a celor doi coeficienți D (D u f o u r) și D *(termodifuzie)*.

Pentru termodifuzie principiul experimental este următorul: Între capetele unui tub de lungime l care conține o soluție lichidă sau un gaz bicomponent se stabilește o diferență de temperatură ΔT. Tubul trebuie să fie suficient de lung pentru ca termodifuzia să se manifeste. La $t = 0$ gradientul de concentrație este nul, dar la $t \neq 0$ apare un gradient de concentrație; după un timp suficient de lung se stabilește *starea staționară*, cînd $J_d = 0$, iar gradientul de concentrație rămîne constant (v. § 24.7). În aceste condiții, grad $T = \Delta T/l$ și grad $y_1 = \Delta y_1/l$ mărimi care pot fi determinate experimental; ecuația (24.96) devine:

$$\Delta y_1/\Delta T = -\,y_1 y_2 D\ (\text{termodifuzie})/D, \quad (24.97)$$

unde raportul D *(termodifuzie)*$/D$ se numește *coeficientul* S o r e t. Cunoscînd valoarea coeficientului de difuzie D se poate calcula din *coeficientul* S o r e t coeficientul de termodifuzie, D *(termodifuzie)*.

Valorile experimentale ale *coeficientului* S o r e t variază între 10^{-3}—$10^{-5} K^{-1}$. Ordinul de mărime al lui D este de $5 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ pentru lichide și de 10^{-1} $cm^2 \cdot s^{-1}$ pentru gaze. Coeficientul de termodifuzie va fi deci: $D(termodifuzie) = 10^{-8}$—$10^{-10}$ pentru lichide și D *(termodifuzie)* = 10^{-4}—10^{-6} pentru gaze.

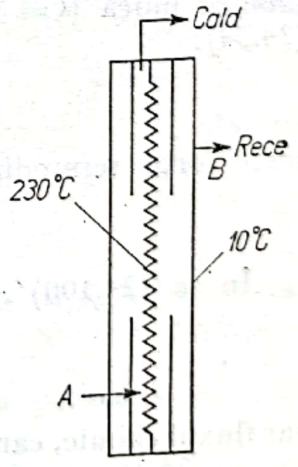


Fig. 24.3. Principiul experimental al termodifuziei.

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenul de termodifuzie a fost observat pentru prima oară de S o r e t (1880) în soluții de electroliți, care a constatat că gradientul de temperatură provoacă în soluție și un gradient de concentrație. Dar din cele expuse mai sus rezultă că în gaze coeficientul de termodifuzie este cu circa 4 ordine de mărime mai mare decît în lichide; din această cauză termodifuzia a fost studiată mai mult în gaze și ea constituie o metodă eficientă de separare a izotopilor. Astfel C l u s i u s și D i c k e l (1938) au realizat prin termodifuzie separarea izotopilor de clor, utilizînd HCl^{35} și HCl^{37}. Din considerente cinetico-moleculare [19] rezultă că prin termodifuzie compartimentul cald este îmbogățit în componentul cu masă moleculară mai mică și cel rece în componentul cu masă moleculară mai mare. În figura 24.3. este reprezentată o instalație simplă de termodifuzie. Pornindu-se inițial de la un amestec de 43,1% H_2 + 56,9% CO_2 se obține în final în compartimentul cald (la 230°C) 44,9% H_2 + 55,1% CO_2 și în compartimentul rece 41,3% H_2 + + 58,7% CO_2.

Determinarea experimentală a coeficientului Dufour este în general foarte grea. Metoda se bazează pe utilizarea ecuației (24.29). În acest caz forța termodinamică principală este X_d, care rezultă dintr-un gradient de concentrație menținut constant. În stare staționară $J_q = 0$ și se obține relația:

$$\Delta T/\Delta y_1 = -(\rho R T^2/M_1)\,(D(\text{D u f o u r})/q). \tag{24.98}$$

Deoarece la gaze D(D u f o u r) este de circa 10^4 ori mai mare și coeficientul de conductibilitate termică q este de 10^2 ori mai mic decît la lichide, ecuația (24.98) este practic utilizabilă numai la gaze. La soluții lichide efectul ΔT este aproape insesizabil. Determinările făcute de C l u s i u s și W a l d e m a r la amestecuri binare de gaze au confirmat concluziile *ecuației* O n s a g e r, respectiv că

$$D(\textit{termodifuzie}) = D(\text{D u f o u r}).$$

24.8.4. REACȚII CHIMICE

Să considerăm un sistem în care singurul proces ireversibil este o *reacție chimică* unică ($l = 1$). Sursa de entropie este deci (v. ec. 24.35), (24.36), (24.54):

$$\sigma_{s,chim} = J_{chim} X_{chim}, \tag{24.99}$$

unde forța termodinamică este:

$$X_{chim} = A/T. \tag{24.100}$$

În ec. (24.100) A este afinitatea chimică (v. ec. 24.52)

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta^r G_{T,P} \tag{24.101}$$

iar fluxul chimic, care are semnificația vitezei de reacție v din cinetica chimică (v. ec. 25.1) este definit de ecuația:

$$J_{chim} = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t. \tag{24.102}$$

Scanned with OKEN Scanner

S-a notat cu x avansarea reacției raportată la unitatea de volum. Sursa de entropie $\sigma_{s,chim}$ va fi:

$$\sigma_{s,chim} = (1/T)A\ \mathrm{d}x/\mathrm{d}t > 0, \tag{24.103}$$

sau

$$(1/T)\ A\ v_r > 0. \tag{24.104}$$

Dacă au loc mai multe reacții chimice care decurg simultan, sursa de entropie este:

$$\sigma_{s,chim} = (1/T)\sum_l A_l \mathrm{d}x_l/\mathrm{d}t = (1/T)\sum_l A_l v_{rl} > 0 \tag{24.105}$$

l fiind numerotarea reacțiilor. Atunci:

$$\sum_l A_l v_{rl} > 0. \tag{24.106}$$

Conform principiului al doilea al termodinamicii o reacție chimică are loc atunci cînd $A| > 0$ (sau cînd $\Delta^r G_{T,P} < 0$).

Dar condiția (24.106) arată că unele reacții chimice pot avea loc chiar dacă $A < 0$, cu condiția ca suma (24.106) să fie pozitivă. Reacțiile cu afinitate chimică negativă consumă o parte din entropia reacției directe (cu $A > 0$) și sînt deci *fenomene cinetice cuplate*. Termodinamica proceselor ireversibile justifică deci existența reacțiilor antagoniste, foarte importante în cinetica chimică (v. § 27.1). De exemplu, dacă două reacții antagoniste decurg cu vitezele v_1 și v_2, este posibil ca $A_1 v_{r1} > 0$ și $A_2 v_{r2} < 0$, cu condiția ca:

$$A_1 v_{r1} + A_2 v_{r2} > 0. \tag{24.107}$$

Mai departe să discutăm posibilitatea *tratării vitezelor de reacție pe baza ecuațiilor liniare ale TPI*. Pentru o reacție chimică singulară ecuația fenomenologică este:

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = v_r = L_{chim}\, A/T \tag{24.108}$$

$$J_{chim} = L_{chim} A/T, \tag{24.109}$$

iar sursa de entropie este:

$$\sigma_{s,chim} = L_{chim}(A/T)^2. \tag{24.110}$$

Să luăm ca exemplu ecuația simplă:

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} = 2\,\mathrm{HI}$$

la care afinitatea chimică este $-\Delta^r G_{T,P} = A = RT \ln (K_c/Q_c)$. S-a notat $Q_c = c^2_{\mathrm{HI}}/(c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{I_2}})$. Concentrațiile din expresia lui Q_c sînt cele corespunzătoare unei avansări $\lambda \neq \lambda_{ech}$.

Înlocuind expresiile obișnuite din cinetica chimică pentru vitezele de reacție (v. § 25.1) rezultă:

$$v_r = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{I_2}} - \overleftarrow{k} c^2_{\mathrm{HI}} = \vec{k} c_{\mathrm{I_2}} c_{\mathrm{H_2}} (1 - k c^2_{\mathrm{HI}}/\vec{k} c_{\mathrm{I_2}} \cdot c_{\mathrm{H_2}}).$$

Dar din relația:

$$(\overleftarrow{k}/\vec{k})(c^2_{\mathrm{HI}}/c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{I_2}}) = Q_c/K_c = \exp\ (-A/RT),$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține:

$$v_r = \vec{v}(1 - e^{-A/RT}). \tag{24.111}$$

Dezvoltînd în serie se poate scrie:

$$e^{-A/RT} = 1 - A/RT + (A/RT)^2 \cdot 1/2! - \ldots$$

Cînd $| A/RT | \ll 1$, adică aproape de echilibru, se obține:

$$v_r = (\vec{v}_e/R)\,(A/T), \tag{24.112}$$

unde $\vec{v}_e = \overleftarrow{v}_e$ pentru $A = 0$.

Semnificația coeficientului fenomenologic — prin comparare cu ecuația (24.109) — este:

$$L_{chim} = \vec{v}_e/R. \tag{24.113}$$

Semnificația fizică a lui L_{chim} este simplă, fiind de fapt $\vec{v}_e$. În acest domeniu, deci *aproape de echilibru, ecuațiile fenomenologice se pot aplica.*

Să trecem la celălalt caz extrem, cînd $A/RT \to \infty$, respectiv $c_{HI} \to 0$. În acest caz se obține:

$$v_r = \vec{v} \tag{24.114}$$

și viteza de reacție nu mai depinde de A, iar ecuațiile fenomenologice liniare nu mai pot fi aplicate. De fapt ec. (24.114). justifică tratarea teoretică a reacțiilor unilaterale, independent de afinitatea chimică, pe care se bazează toată cinetica chimică. Datorită numeroaselor ei aplicații tehnologice, cinetica chimică a luat o dezvoltare foarte mare și va fi tratată în secțiunea următoare (partea a VIII-a).

Scanned with OKEN Scanner

Partea a VIII-a

CINETICA CHIMICĂ

Capitolul 25

CINETICA FORMALĂ A REACȚIILOR OMOGENE SIMPLE

25.1. MECANISM, VITEZĂ ȘI ORDIN DE REACȚIE

Datele experimentale referitoare la reacțiile chimice omogene duc la concluzia că are loc suprapunerea în timp a unui număr de reacții simple care se numesc *reacții elementare*. Uneori reacția observată experimental se reduce la o singură etapă, alteori comportă mai multe etape. Fiecare din etapele elementare fac să intervină un număr restrîns de reactanți (unul sau doi, rareori trei).

Numărul de molecule sau de formații puse în joc în fiecare etapă elementară (obligatoriu omogenă) este *molecularitatea* sa.

Viteza de reacție. Considerînd o reacție chimică de tipul

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

exprimarea vitezei de reacție se face în raport cu una din substanțele care participă la actul reacțional: reactant sau produs.

Se definește *viteza totală* prin variația numărului de moli de reactanți dn_{A_1}, dn_{A_2}, ... sau de produși $dn_{A_1'}$, $dn_{A_2'}$, ... care dispar sau apar în timpul dt și se notează cu v'_{A_1}, v'_{A_2} ... v'_{A_i}, $v'_{A_i'}$ ...

$$v'_{A_i} = -dn_{A_i}/dt; \quad v'_{A_i'} = -dn_{A_i'}/dt. \tag{25.1}$$

Semnul (—) sau (+) apare în relație după cum se exprimă viteza de dispariție sau de apariție a unui reactant respectiv a unui produs de reacție.

În studiile comparative, starea unui sistem este definită de mărimi intensive (de ex: număr de moli din unitatea de volum) mai bine decît de mărimi extensive (număr total de *moli*).

Exprimarea vitezei de reacție prin variația numărului de moli de reactant A_1, A_2, ... sau de produs A_1', A_2' ... în unitatea de timp și de volum, definește *viteza specifică*.

Notînd cu V volumul ocupat la momentul t se obține viteza specifică pentru reactantul A_i:

$$v_{A_i} = \frac{\textit{Viteza totală}}{\textit{Volum}} = -\frac{1}{V}\frac{dn_{A_i}}{dt}. \tag{25.2}$$

Această definiție generală este valabilă atît pentru reacții ce se petrec cu variație de volum cît și pentru transformări la volum constant. Dacă

Scanned with OKEN Scanner

volumul rămîne constant în cursul transformării atunci numărul de moli de reactant A_i în unitatea de volum reprezintă concentrația sa:

$$\frac{n_{A_i}}{V} = [A_i] \text{ iar } \frac{1}{V}\frac{dn_{A_i}}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt} \text{ sau } \frac{1}{V}\frac{dn_{A_i}}{dt} = \frac{dc_{A_i}}{dt}.$$

Deci:

$$v_{A_i} = -\,d[A_i]/dt, \tag{25.3}$$

Pentru reacțiile în fază gazoasă se obțin relațiile: $P_{A_i}V = n_{A_i}RT$ astfel că: $P_{A_i} = [A_i]RT$. Astfel se poate exprima viteza v_{A_i} prin $-\frac{dP_{A_i}}{dt}$ ținînd seamă de factorul de multiplicare RT. Dacă volumul sistemului variază în cursul reacției, definițiile de mai sus nu mai sînt valabile, trebuind considerată derivata lui n_{A_i}/V în raport cu timpul:

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{n_{A_i}}{V}\right) = -\frac{1}{V}\frac{dn_{A_i}}{dt} + n_{A_i}\frac{1}{V^2}\frac{dV}{dt}.$$

Viteza specifică în aceste condiții este:

$$v_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt} + \frac{[A_i]}{V}\frac{dV}{dt}. \tag{25.4}$$

Primul termen din membrul doi indică efectul transformării chimice, în timp ce al doilea provine din efectul de volum.

Viteza de reacție se mai poate defini în raport cu *avansarea reacției*, λ, deci nefăcînd nici o precizare în exprimarea vitezei de unul sau altul din componenții sistemului reacțional. Astfel, pentru reacția:

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2' + \ldots$$

rezultă (vezi și cap. 3.4.):

$$-\frac{dn_{A_1}}{\nu_1} = -\frac{dn_{A_2}}{\nu_2} = \ldots = +\frac{dn_{A_1'}}{\nu_1'} = +\frac{dn_{A_2'}}{\nu_2'} = \ldots = d\lambda.$$

Viteza de reacție se poate deci defini prin variația avansării λ, în funcție de timp:

$$v' = d\lambda/dt. \tag{25.5}$$

În condiții de volum constant, notînd cu x avansarea specifică ($x = \lambda/V$): $-\,d[A_i]/\nu_i = \ldots + d[A_i']/\nu_i' = \ldots = dx$. Viteza de reacție devine.:

$$v = dx/dt. \tag{25.6}$$

Deoarece:

$$dn_{A_i} = -\,\nu_i d\lambda \quad \text{și} \quad d[A_i] = -\,\nu_i dx,$$

atunci: $v' = (1/\nu_i)v_{A_i}'$ și $v = (1/\nu_i)v_{A_i}$.

Parametrii care influențează viteza de reacție. *Factorii care pot influența viteza unei reacții chimice omogene* sînt: *temperatura*, *presiunea* și *compoziția* (în sisteme eterogene problema devine mai complicată).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă reacția implică un număr de etape consecutive, *treapta cea mai lentă* va exercita cea mai mare influență și deci ea *va controla procesul*. Important este să se stabilească parametrii care influențează fiecare dintre aceste trepte și în ce măsură. Aceste informații permit extrapolarea datelor cinetice obținute la scară mică, în laborator, pentru calculul performanței utilajului industrial la scară mare.

În cazul reacțiilor în sisteme omogene, variabilele temperatură, presiune și compoziție sînt interdependente, în sensul că presiunea este fixată pentru o temperatură și compoziție date ale fazei. Astfel, se poate scrie fără a pierde din generalitate:

$$v_A = f(T,\ compoziție).$$

Studiul cinetic experimental are ca obiect stabilirea formei exacte a acestei funcții cinetice.

Experiența arată că în condiții izoterme

$$v_{A_i} = -\,\mathrm{d}[\mathrm{A}_i]/\mathrm{d}t = k\,f([\mathrm{A}_1],\ [\mathrm{A}_2],\ \ldots),$$

$f([\mathrm{A}_1],\ [\mathrm{A}_2]\ \ldots)$ independentă de temperatură, nu este o funcție simplă.

S-a constatat că unele reacții se desfășoară practic total în sensul formării produșilor (echilibrul deplasat total spre produși). Aceste *reacții* se numesc în cinetica chimică *unilaterale* sau *ireversibile*.

În cazul acestor reacții, viteza de reacție prezintă o dependență simplă de concentrația reactanților.

Astfel pentru reacția: $\nu_1\mathrm{A}_1 + \nu_2\mathrm{A}_2 + \ldots \rightarrow \nu_1'\mathrm{A}_1' + \nu_2'\mathrm{A}_2' + \ldots$

$$v_{A_i} = -\,\mathrm{d}[\mathrm{A}_i]/\mathrm{d}t = k[\mathrm{A}_1]^{\alpha}\,[\mathrm{A}_2]^{\beta}\ \ldots, \qquad (25.7)$$

unde k este o constantă ce nu depinde decît de temperatură, numită *constantă de viteză* și are sensul fizic al unei *viteze specifice* pentru concentrații ale reactanților egale cu unitatea.

Relația dintre viteza de reacție și concentrațiile (v. 25.2) reactanților include o nouă mărime *ordin global de reacție*, n, care reprezintă suma exponenților α, β ... la care trebuie ridicată fiecare din concentrațiile reactanților în ecuația cinetică

$$n = \alpha + \beta + \ldots, \qquad (25.8)$$

α, β ... reprezintă *ordine de reacție parțiale*. Aceștia nu sînt identici cu coeficienții stoechiometrici ai ecuației chimice: ν_1, ν_2 ...

Mărimea ordinului de reacție poate varia de la zero la cîteva unități (8—10) prezentînd fie valoare întreagă fie fracționară. După ordinul de reacție se poate vorbi de reacții de ordin zero, 1/2, unu, doi etc. Valorea acestui ordin poate arăta simplitatea sau complexitatea mecanismului de reacție.

Pentru producerea actului reacțional moleculele sau particulele trebuie să se ciocnească. Numărul de molecule (sau de particule) ce interacționează în actul elementar al procesului chimic se numește *molecularitatea reacției chimice* respective care nu este identică cu ordinul de reacție. Din punct de vedere al molecularității se disting *reacții monomoleculare, bimoleculare* sau *trimoleculare*.

Există și cazuri în care ordinul global este egal cu molecularitatea și egal cu stoechiometria reacției, deci ordinul parțial egal cu coeficientul stoechiometric al fiecărui reactant. Acestea constituie pentru reacție o caracteristică particulară, spunîndu-se că reacția ascultă de *regula lui* Van't Hoff. (reacție elementară).

Scanned with OKEN Scanner

25.2. REACȚII DE ORDIN 1

Pentru stabilirea legii vitezei se consideră un sistem reacțional, închis, la volum constant. Dacă desfășurarea reacției are loc după schema:

$$A \rightarrow \text{Produși}$$

coeficientul stoechiometric al reactantului este egal cu unitatea. Notînd prin a concentrația inițială a reactantului A (la $t = 0$) și cu x concentrația intrată în reacție la timpul t (conversia) (x/a fiind proporția de A care a reacționat, sau gradul de conversie), atunci concentrația reactantului A la timpul t este $a - x$.

În aceste condiții viteza de reacție conform definiției date este:

$$v = -\,\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A] = k(a - x), \tag{25.9}$$

k are dimensiunea timp^{-1}, fiind independentă de unitatea aleasă pentru exprimarea concentrației. În exprimarea lui k trebuie precizată unitatea de timp (minute, secunde sau ore). De exemplu: $k = 0{,}024$ min^{-1} arată că 2,4% din reactantul considerat se transformă într-un minut; exprimat în secunde sau ore, aceeași constantă de viteză are valorile: $0{,}024/60 = 0{,}0004$ s^{-1} sau $0{,}024 \times 60 = 1{,}44$ h^{-1}.

Considerînd notațiile de mai sus, viteza de reacție se poate scrie:

$$v = -\,\mathrm{d}(a - x)/\mathrm{d}t = k(a - x) \text{ sau: } v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a - x).$$

Separînd variabilele și integrînd se obține:

$$\frac{\mathrm{d}x}{a - x} = k\,\mathrm{d}t; \int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{a - x} = \int_{t=0}^{t} k\,\mathrm{d}t; \quad kt = \ln\frac{a}{a - x}. \tag{25.10}$$

De aici rezultă concentrația la un moment dat:

$$a - x = a\,\mathrm{e}^{-kt}, \tag{25.11}$$

iar a produsului: $x = a(1 - \mathrm{e}^{-kt})$.

Reprezentarea grafică a concentrației reactantului $(a - x)$ și a produsului x, în funcție de timp este redată în figurile 25.1, 25.2.

Ecuația (25.10) scrisă sub formă liniarizată devine:

$$\lg(a - x) = -\frac{k}{2{,}303}t + \lg a. \tag{25.10, a}$$

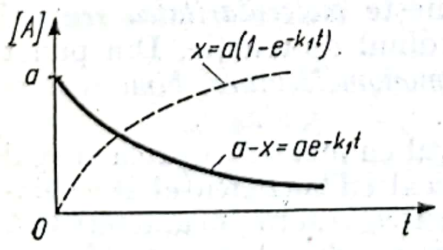


Fig. 25.1. Dependența de timp a concentrației reactantului și produsului pentru reacții de *ordinul 1*.

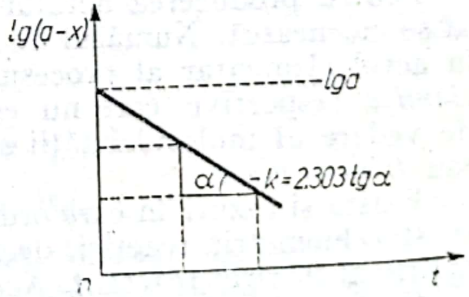


Fig. 25.2. Dependența lg $(a-x)$ în funcție de timp.

Se observă că $\lg(a - x)$ variază liniar cu timpul, iar din valoarea coeficientului unghiular $-k/2{,}303$, se poate evalua k (fig. 25.2).

Reprezentarea $\lg(a - x)$ în funcție de t se numește *anamorfoza semilogaritmică a curbei cinetice pentru o reacție ireversibilă de ordin* 1.

În cazul în care coeficientul stoechiometric al reactantului este diferit de unitate, deci reacția decurge după schema:

$$\nu_A A \rightarrow \text{Produși}$$

$$dx/dt = k(a - \nu_A x); \quad dx/(a - \nu_A x) = k\,dt$$

și

$$kt = \frac{1}{\nu_A} \ln \frac{a}{a - \nu_A x}, \tag{25.12}$$

iar

$$x = \frac{a}{\nu_A}(1 - e^{-\nu_A kt}). \tag{25.13}$$

Este convenabil să se definească o altă mărime legată de constanta de viteză: *timpul de înjumătățire*, $t_{1/2}$. Acesta reprezintă timpul necesar pentru ca valoarea concentrației reactantului să scadă la jumătate din valoarea inițială, deci $x = a/2$. Astfel se obține:

$$kt_{1/2} = \ln \frac{a}{\frac{a}{2}} = \ln 2 = 0{,}69,$$

deci:

$$t_{1/2} = 0{,}69/k. \tag{25.14}$$

Se observă că $t_{1/2}$ este invers proporțional cu k și independent de a (concentrația inițială).

Există multe *reacții* care se desfășoară după un *ordin* 1. Astfel este *cazul descompunerilor în fază gazoasă*:

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2, \quad CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$$

de asemenea, *descompunerea hexafeniletanului în doi radicali liberi de trifenilmetil:*

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3\dot{C}$$

Tot după o cinetică de ordin 1 se petrec diferite tipuri de reacții de *izomerizare (izomeria cis-trans*, α-β, *racemizarea tautomerizarea* etc.); de asemenea *inversia zahărului:*

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$, *mutarotația zahărului, hidrogenarea etilenei pe catalizator de nichel* etc.

Printre reacțiile de ordin 1 trebuie menționate reacțiile de *dezintegrare radioactivă*, a căror viteză este mereu proporțională cu concentrația rămasă a substanței radioactive, constanta de proporționalitate k fiind independentă de temperatură și numită constanta radioactivă.

Scanned with OKEN Scanner

Redarea legilor cinetice se poate face și într-o formă de exprimare adimensională, dacă se introduce *gradul de conversie* η: $\eta = x/a$ sau $x = \eta a$, în acest caz ecuația cinetică devine:

$$\frac{-\mathrm{d}(1-\eta)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t} = k(1-\eta) \text{ respectiv: } -\ln(1-\eta) = kt, \qquad (25.15)$$

care este *exprimarea admensională a ecuației cinetice pentru reacții izolate de ordin* 1.

25.3. REACȚII DE ORDIN 2

Reacțiile a căror viteză este proporțională cu produsul concentrațiilor a două substanțe sau cu pătratul concentrației unei singure substanțe, se numesc de *ordin* 2.

$$-\mathrm{d}C_A/\mathrm{d}t = kC_AC_B; \quad v = -\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t = k[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}], \qquad (25.16, a)$$

$$-\mathrm{d}C_A/\mathrm{d}t = kC_A^2; \quad v = k[\mathrm{A}]^2. \qquad (25.16, b)$$

Dimensiunile constantei de viteză k sînt: t^{-1} conc^{-1}; în acest caz trebuie precizată și unitatea de timp și de concentrație (de exemplu: $\mathrm{s}^{-1}(\mathrm{mol}/l)^{-1}$.

Dacă desfășurarea reacției are loc după schema:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \text{Produși}$$

și se notează cu a și b concentrația reactanților la $t = 0$, iar x este conversia la timpul t.

Viteza de reație va fi:

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)(b-x). \qquad (25.17)$$

Cînd la $t = 0$, $a = b$ (deci proporții stoechiometrice ale reactanților):

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)^2. \qquad (25.18)$$

Separînd variabilele și integrînd se obține:

$$\mathrm{d}x/(a-x)^2 = k\,\mathrm{d}t; \quad kt = 1/a - x - 1/a \text{ sau } kt = x/a(a-x). \qquad (25.19)$$

O ecuație similară se obține pentru o reacție de tipul:

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \rightarrow \text{Produși}$$

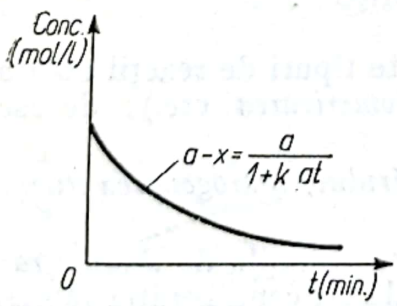


Fig. 25.3. Dependența concentrației reactantului de timp, la reacții de *ordinul* 2.

Din ec. (25.19) se poate deduce concentrația în produs la un moment oarecare:

$$x = k\,a^2t/(1 + kat), \qquad (25.20)$$

precum și: $a - x = a/(1 + k\,at)$ (25.21)

ce reprezintă o hiperbolă (fig. 25.3).

Pentru acest tip de reacție de ordin 2, timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ este:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{a/2} - \frac{1}{a}\right] = \frac{1}{ka}. \qquad (25.22)$$

Scanned with OKEN Scanner

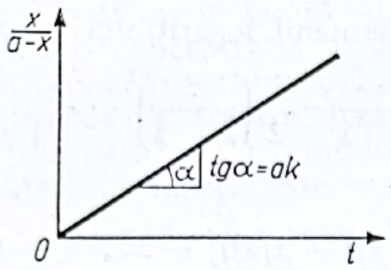


Fig. 25.4. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice pentru reacția de ordin 2 cînd $a = b$.

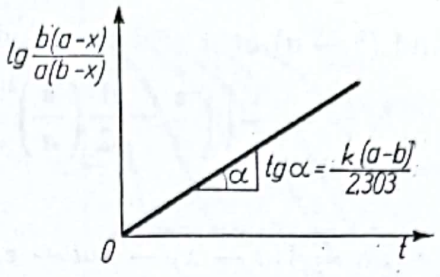


Fig. 25.5. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice pentru reacția de ordin 2 cînd $a \neq b$.

Se observă că acesta este dependent de inversul concentrației inițiale a reactantului la puterea întîi.

Cînd $a \neq b$, atunci separînd variabilele, desfăcînd în fracții simple și integrînd se obține:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\,dt; \quad kt = \frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \tag{25.23}$$

$$kt = \frac{2{,}303}{a-b}\lg\frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \tag{25.24}$$

Reprezentarea grafică liniarizată a datelor experimentale dă posibilitatea evaluării constantei de viteză k.

Cînd $a = b$, se reprezintă grafic $x/(a-x)$ (v. ec. 25.19) în funcție de timp (fig. 25.4). Din panta dreptei ce trece prin origine se determină k.

Cînd $a \neq b$, se reprezintă grafic $\lg\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ (v. ec. 25.24) în funcție de timp (fig. 25.5.) Din panta dreptei, egală cu $k(a-b)/2{,}303$ se determină k.

Cînd relația se desfășoară după o schemă de tipul:

$$A + \nu B \longrightarrow \text{Produși}$$

dar este de ordin 2, tratarea se poate face astfel: se notează cu b' concentrația inițială a lui B, cu x concentrația lui A care s-a transformat și cu nx aceea a lui B transformat. Astfel,

$$dx/dt = k'[A]\,[B] = k'(a-x)(b'-\nu x)$$

sau

$$dx/dt = k'\nu(a-x)(b'/\nu - x), \tag{25.25}$$

ceea ce se reduce la cazul precedent ($a \neq b$), cu condiția să se noteze:

$$k = \nu k' \quad \text{și} \quad b = b'/\nu.$$

Un caz special care poate să apară este acela al concentrațiilor reactanților puțin diferite. În aceste condiții ecuația cinetică stabilită nu se mai aplică deoarece fracțiile de sub logaritm sînt puțin diferite de unitate. Pentru ridicarea nedeterminării se poate scrie ec. (25.23) sub forma:

$$kt = \frac{1}{a-b}\left[\ln\left(1-\frac{a-b}{a}\right) - \ln\left(1-\frac{a-b}{a-x}\right)\right],$$

Scanned with OKEN Scanner

înlocuind $(b - a)$ cu ε și dezvoltînd în serie termenii logaritmici se obține:

$$kt = -\frac{1}{\varepsilon}\left[\left(\frac{\varepsilon}{a} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^2 \cdots\right) - \left(\frac{\varepsilon}{a-x} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{a-x}\right)^2 \cdots\right)\right]$$

sau:

$$kt = 1(a - x) - 1/a - \varepsilon/2[(1/(a - x)^2 - 1/a^2)] + \ldots . \qquad (25.26)$$

Această expresie se reduce la (ec. 25.19) : $kt = [1/(a - x)] - 1/a$ cînd $\varepsilon = 0$ sau $a = b$.

Un alt caz particular apare cînd un reactant, fie B, se află în mare exces în sistemul reacțional. În aceste condiții concentrația sa rămîne practic constantă în cursul reacției, iar expresia ecuației cinetice (25.23.) se modifică deoarece $(b - x)/b \simeq 1$.

Deci: $kt = -\frac{1}{b} \ln \frac{a-x}{a}$ sau: $k\,b\,t = \ln \frac{a}{a-x}$;

notînd $kb \simeq k'$ atunci:

$$k't = \ln \frac{a}{a-x} \qquad (25.27)$$

sau

$$t = \frac{1}{kb} \ln \frac{a}{a-x}, \qquad (25.27, a)$$

care este ecuația cinetică a unei reacții de ordin 1 cu o constantă $k' = k\,b$. Aceasta se recunoaște sub denumirea de *degenerarea ordinului de reacție*. Un caz particular al acestei cinetici apare cînd una din substanțe joacă rol simultan de reactant și solvent, cum este cazul unor hidrolize ce se desfășoară după o cinetică de ordin 1 sau a unor reacții în care se menține în mod artificial constantă concentrația unui reactant pe măsură ce acesta reacționează.

Între *exemplele tipice de reacții de ordinul doi* ce decurg după schema 2A → Produși sînt:

— *descompunerea termică în fază gazoasă a acidului iodhidric*: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$;

— *descompunerea termică în fază gazoasă a* NO_2 astfel: $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$;

— *descompunerea în fază lichidă a ionului* ClO^-: $2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2$;

— *dimerizarea ciclopentadienei fie în fază gazoasă fie lichidă:*

$$2C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12}.$$

În general se poate spune că reacțiile de acest tip sînt rare în comparație cu reacțiile de tipul: A + B → Produși care sînt cel mai des întîlnite între toate reacțiile studiate, astfel:

— *formarea în fază gazoasă a acidului iodhidric:* $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;

— *reacțiile radicalilor liberi cu molecule*, de ex: $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$;

— *sinteza ureei din ioni* NH_4^+ și CNO^-;

— *hidroliza esterilor organici în medii neapoase*;

— *reacția aminelor alchil terțiare cu halogenuri alchilice* obținîndu-se săruri cuaternare de amoniu:

$$R_3N + R'X \longrightarrow R'R_3N^+ + X^-.$$

Scanned with OKEN Scanner

În unele reacții, numite *autocatalitice*, rezultă catalizatorul care activează reacția: în loc să se mențină constantă, concentrația catalizatorului crește în cursul reacției. Și aceste reacții pot fi tratate formal după ecuațiile cinetice de ordinul 2.

Viteza de reacție este:

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a - x)(c + x), \tag{25.28}$$

unde c este concentrația catalizatorului.

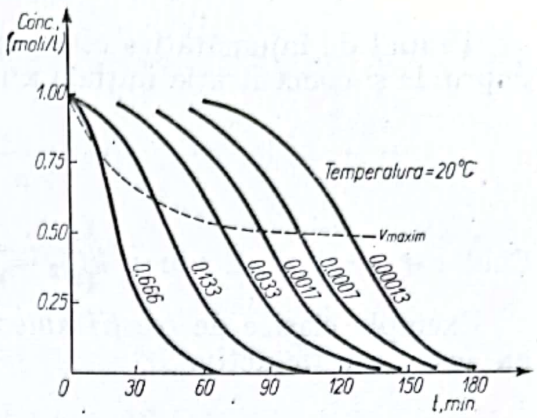


Fig. 25.6. Curba cinetică a reacției oxidului de propilenă (Ox) cu propilentioglicol (M).

Astfel, funcția ce redă viteza de reacție prezintă un maxim pentru: $(a - x) = (c + x)$ adică pentru $x = (a - c)/2$. Dacă la începutul reacției concentrația catalizatorului este neglijabilă, iar reactanții în proporții stoechiometrice, maximul vitezei se află la $x = a/2$ și curba concentrație-timp în acest caz $(c/a \to 0)$ este simetrică în raport cu această axă.

În figura 25.6. sînt reprezentate curbele concentrație funcție de timp pentru reacția dintre oxid de propilenă (OX) și propilen tioglicol (M):

$$\underset{(OX)}{C_3H_6O} + \underset{(M)}{HS{-}C_3H_6{-}OH} \longrightarrow \underset{(T)}{S(C_3H_6OH)_2}$$

Rezultă propilen tiodiglicol (T) care are rol de catalizator. Diferitele curbe se referă la concentrații diferite de catalizator.

Curba ce exprimă variația concentrației reactantului în funcție de timp va prezenta un punct de inflexiune [76]. În figura 25.6. curba V_{maxim} reprezintă locul geometric al punctelor de inflexiune pentru curbele ce corespund la diferite cantități inițiale de catalizator T(mol/l).

Integrarea ecuației cinetice diferențiale pentru *reacțiile autocatalitice* duce la:

$$kt = \frac{1}{a + c}\left[\ln\frac{a}{a - x} - \ln\frac{c}{c + x}\right]. \tag{25.29}$$

Ecuația locului geometric al punctelor de inflexiune este:

$$kt = \frac{1}{2(a - x)}\ln\frac{a}{a - 2x} \tag{25.29, a}$$

și fixează în fiecare caz abscisa punctului de inflexiune în funcție de ordonata sa: $x = (a - c)/2$. Această proprietate permite să se recunoască dacă un punct de inflexiune constatat în curba cinetică traduce efectiv un fenomen autocatalitic sau el se datorește unei erori în experiment sau o interferență de mai multe reacții.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de înjumătățire este exprimat printr-o relație mai complicată ce cuprinde și concentrația inițială a reactantului și a catalizatorului.

$$kt_{1/2} = \frac{1}{a+c} \ln \frac{2c+a}{c} \qquad (25.29, b)$$

Cînd $c \ll a$ relația devine: $kt_{1/2} = \frac{1}{a} \ln \frac{a}{c}$.

Exemple clasice de *reacții autocatalitice sînt hidrolizele esterilor* care dau un acid catalitic activ.

25.4. REACȚII DE ORDIN 3

Reacțiile de ordin 1 și 2 sînt cele care se întîlnesc cel mai frecvent cînd se studiază reacțiile simple. Reacțiile de ordin superior sînt mai rare.

Ecuația vitezei de reacție pentru reacțiile de *ordin* 3 este:

$$v = k[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]\,[\mathrm{C}], \qquad (25.30, a)$$

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)(b-x)(c-x). \qquad (25.30, b)$$

Constanta de viteză are dimensiunile unui invers de timp și invers de pătratul concentrației $t^{-1}\,\mathrm{conc}^{-2}$.

Cînd cei trei reactanți sînt în concentrații egale sau cînd un reactant reacționează după ordin 3, expresia vitezei devine:

$$a = b = c; \quad v = k(a-x)^3; \quad \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)^3.$$

La integrare se obține:

$$2kt = 1/(a-x)^2 - 1/a^2. \qquad (25.31)$$

Reprezentînd grafic $1/(a-x)^2$ în funcție de t se obține o dreaptă cu panta: $2k$, din care se poate evalua k (figura 25.7).

Timpul de înjumătățire este:

$$t_{1/2} = 3/(2ka^2), \qquad (25.32)$$

$t_{1/2}$ depinde de inversul puterii a doua a concentrației inițiale.

Mai des întîlnit este cazul reacțiilor de ordin total 3 în care ordin 2 în raport cu un reactant și ordin 1 în raport cu celălalt reactant. Acestea decurg după schema:

$$\mathrm{A} + 2\mathrm{B} \longrightarrow \text{Produși}$$

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)\,(b-2x)^2, \qquad (25.33)$$

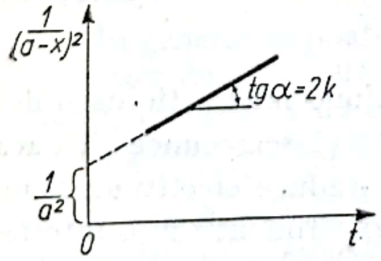


Fig. 25.7. Variația $1/(a\text{-}x)^2$ în funcție de timp.

care la integrare dă:

$$kt = \frac{1}{(2a-b)}\left[\frac{2(2a-b)x}{b(b-2x)} + \ln\frac{a(b-2x)}{b(a-x)}\right]. \qquad (25.34)$$

Cînd un reactant este în exces: $v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = ka(b-2x)^2$ ecuația se reduce la ordin 2 cu o constantă $k' = k\,a$.

Scanned with OKEN Scanner

Cazul cînd $a \neq b \neq c$, integrarea ecuației diferențiale duce la relația

$$kt = \frac{-1}{(a-b)(b-c)(c-a)}\left[(b-c)\ln\frac{a}{a-x} + (c-a)\ln\frac{b}{b-x} + (a-b)\ln\frac{c}{c-x}\right] \qquad (25.35)$$

Reacțiile de ordinul 3 *sînt rare*, cele mai cunoscute exemple fiind *reacțiile oxidului de azot* (NO) *cu* O_2, Cl_2 etc.:
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (v. § 26.5) și $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$.

În fază lichidă de exemplu este *oxidarea catalizată acid a ionului* I^- după reacția: $2H^+ + 3I^- + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_3^-$.

De asemenea, s-a dovedit că *recombinările atomilor* (H, Cl, Br, O) *în fază gazoasă și a radicalilor liberi ca* ȮH sînt reacții de ordinul 3. Trebuie menționat că toate aceste reacții nu au un mecanism trimolecular ci sînt mult mai complicate, așa cum se va vedea mai departe.

25.5. REACȚII DE ORDIN ZERO

Există reacții la care viteza, v, nu depinde de concentrația reactantului deoarece acestea sînt condiționate de o etapă determinantă în care această concentrație nu intervine (cum este cazul halogenării cetonelor, *ordinul* fiind *zero* în raport cu halogenul). Ecuația cinetică diferențială este:

$$dx/dt = k_0 \quad \text{sau} \quad x = k_0 t, \qquad (25.36)$$

dimensiunile constantei de viteză fiind: t^{-1} conc. Timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ cînd $x = a/2$ este:

$$t_{1/2} = a/(2k_0) \qquad (25.37)$$

și deci proporțional cu concentrația reactantului.

Multe reacții de acest tip se referă la *reacții eterogene ce au loc pe suprafață*, așa cum este *cazul reacțiilor de descompunere* pe fir de platină încălzit:
$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$ sau $2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

Explicarea mecanismului de reacție va fi dată la cinetica eterogenă (§ 31.3.1).

Un alt exemplu este *descompunerea* $N_2O_5(g)$ ce se află în echilibru cu N_2O_5 *(solid)*; $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$. $P_{N_2O_5}$ rămîne constant căci vaporii se refac din solid. Deci $dx/dt = k P_{N_2O_5} = k_0$.

De asemenea, se poate întîlni cazul cînd aparent o reacție chimică este de ordin zero în raport cu concentrația unuia din reactanți cum este *cazul hidrolizei unor esteri în soluții apoase*

$$RCOOR' + H_2O \longrightarrow R'OH + RCOOH$$

$-d[RCOOR']/dt = k[RCOOR'][H_2O] = k'[RCOOR']$, unde $k' = k[H_2O]$, variația concentrației apei nu se poate pune în evidență — este practic constantă — iar ordinul de reacție este zero în raport cu apa.

Scanned with OKEN Scanner

25.6. REACȚII DE ORDIN FRACȚIONAR ȘI ORDIN SUPERIOR

Literatura de specialitate menționează existența unor *reacții de ordin fracționar sau superior*. Astfel:

— *reacția de transformare a orto-parahidrogen* are ordinul 3/2;

— *reacția de formare a fosfogenului*: $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ are un ordin 3/2 în raport cu Cl_2 și ordin 1 în raport cu CO, deci un ordin global 5/2;

— de asemenea multe, *reacții în fază gazoasă și mai ales eterogenă* au ordine fracționare [39].

Reacțiile de ordin superior (mai mare decît ordinul 3) *se întîlnesc rar în literatura de specialitate*, ele fiind mai ales în soluții. De exemplu *reacția iodură-iodat*:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

care are un ordin global 5, după o ecuație cinetică de forma:

$$d[I_2]/dt = k[IO_3^-][I^-]^2[H^+]^2.$$

În general *reacțiile de oxido-reducere în soluție* se caracterizează prin ordine de reacție superioare, dar se subliniază că în foarte multe cazuri, nu este vorba de procese simple, deoarece nici stoechiometria reacției nu rămîne constantă în timpul procesului și nici mecanismul acestor reacții nu este pe deplin clarificat.

Scriind ecuația cinetică generală pentru o reacție de ordin n (întreg sau fracționar) se obține:

$$-dc/dt = kc^n \quad (25.38, a), \qquad dx/dt = k(a-x)^n, \quad (25.38, b)$$

care la integrare dă:

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]. \qquad (25.39)$$

Dimensiunile constantei de viteză sînt: t^{-1} conc.$^{-(n-1)}$,

iar:
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} \cdot \frac{1}{a^{n-1}}. \qquad (25.40)$$

Ecuația este valabilă $n \neq 1$.

Pe baza datelor de pînă acum se poate întocmi următorul tabel general 25.1 al ecuațiilor de viteză pentru reacții simple ireversibile.

25.7. DETERMINAREA ORDINELOR DE REACȚIE

Trebuie menționat că nu există o metodă generală pentru *determinarea ordinului unei reacții*. Sînt folosite diferite metode, dintre care mai importante sînt:

— *metode de determinare a ordinului prin integrare*, care constau în a considera diferitele expresii ale variației concentrației unui reactant sau produs de reacție în funcție de timp și a vedea care corespunde variațiilor observate;

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 25.1

Ecuații de viteză

Ordin	Ecuația vitezei		Dimensiunile constantei de viteză	Expresia timpului de înjumătățire
	Diferențială	Integrală		
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$	$t^{-1} \cdot conc.$	$\frac{a}{2k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$kt = 2{,}303 \lg \frac{a}{a - x}$	t^{-1}	$\frac{1}{k} \ln 2$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$	$kt = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}$	$t^{-1} \cdot conc^{-1}$	$\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \times (b - x)$	$kt = \frac{2{,}303}{a - b} \lg \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$	$t^{-1} \cdot conc^{-1}$	$\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$	$kt = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$	$t^{-1} \cdot conc^{-2}$	$\frac{1}{2k} \cdot \frac{3}{a^2}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \times (b - x)$	$kt = \frac{1}{b - a}\left[\frac{x}{a(a - x)} - \frac{2{,}3}{b - a} \lg \frac{a(b - a)}{b(a - x)}\right]$	$t^{-1} \cdot conc^{-2}$	$\frac{1}{2k} \cdot \frac{3}{a^2}$
$n (n \neq 1)$	$\frac{dx}{dt} = (a - x)^n$	$kt = \frac{1}{n - 1}\left[\frac{1}{(a - x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$	$t^{-1} \cdot conc^{-(n-1)}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k} \times \frac{1}{a^{n-1}}$

— *metode diferențiale de determinare a ordinului*, care folosesc expresia vitezei sub forma: $dx/dt = k(a - x)^\alpha (b - x)^\beta \ldots$ (fără a se utiliza ecuația integrată).

25.7.1. METODE DE DETERMINARE A ORDINULUI DE REACȚIE PRIN INTEGRARE

Metoda verificării directe a ecuațiilor de viteză. Aceasta constă în verficarea diferitelor ecuații de viteză în forme integrate cu datele experimentale obținute la temperatură constantă. Ecuația care dă pentru constanta de viteză k o valoare independentă de timp este cea corectă.

Datele din tabelul 25.2. se referă la *piroliza etilaminei* la 500°C și presiune inițială 55 mm Hg [89]:

$$C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$$

Se observă că în ipoteza unei reacții de ordin 1 se obține o valoare constantă pentru k.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 25.2

Date cinetice privind piroliza etilaminei

t, min	P, mm Hg	$10^2 k_1$, min^{-1}	$10^3 k_2$, $min^{-1}\ mm^{-1}$	$10^4 k_3$, $min^{-1}\ mm^{-2}$
0	55			
1	60	9,53	1,82	0,35
2	64	8,95	1,78	0,36
4	72	9,24	2,03	0,45
8	84	9,37	2,54	0,72
10	89	9,62	2,94	0,97
20	102	9,63	5,34	3,82
30	107	9,70	10,51	18,5
40	108,5	9,01	16,21	55,8

Metoda timpilor de înjumătățire propusă de W. Ostwald se bazează pe ecuațiile integrate ale vitezei din care se poate calcula timpul de înjumătățire $t_{1/2}$. Din ec. (25.40) se obține la logaritmare

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\,k} - (n-1) \lg a. \qquad (25.41)$$

Reprezentînd $\lg t_{1/2}$ în funcție de $\lg a$ pentru diferite concentrații inițiale, se obține o dreaptă cu panta $-(n-1)$, ceea ce permite obținerea lui n. Din ordonata la origine, se poate evalua k (fig. 25.8).

Ecuația timpului de înjumătățire sub forma logaritmată poate fi folosită pentru calculul lui n prin metoda analitică,

$$n = 1 + \frac{\lg \dfrac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}}{\lg \dfrac{a_2}{a_1}}, \qquad (25.42)$$

unde indicii 1 și 2 se referă la timpii de înjumătățire corespunzători la două concentrații inițiale diferite.

De exemplu, *descompunerea acetaldehidei la* 518°C: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ dă o valoare a timpului de înjumătățire dependent de inversul presiunii inițiale, ceea ce arată că reacția are un *ordin* 2; valoarea constantei de viteză fiind $k = 6{,}7 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}\ mm^{-1}$. [89].

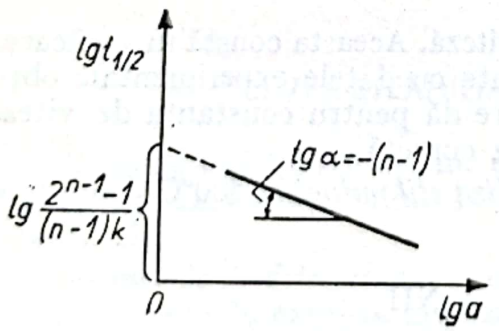


Fig. 25.8. Variația $\lg t_{1/2}$ în funcție de $\lg a$.

25.7.2. METODA DIFERENȚIALĂ (VAN'T HOFF) DE DETERMINARE A ORDINULUI DE REACȚIE

Prin această metodă se valorifică rezultatele viteză-concentrație. Considerînd că viteza de reacție depinde numai de concentrația reactantului A, se poate

scrie: $v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a - x)^n$, ecuație care pentru două valori ale timpului t_1 și t_2, devine:

$$v_1 = k(a - x_1)^n \quad \text{și} \quad v_2 = k(a - x_2)^n.$$

Prin logaritmare: $\lg v_1 = \lg k + n\lg(a - x_1)$ și

$$\lg v_2 = \lg k + n \lg(a - x_2), \quad (25.43)$$

de unde:

$$n = \frac{\lg v_2 - \lg v_1}{\lg(a - x_2) - \lg(a - x_1)}. \quad (25.44)$$

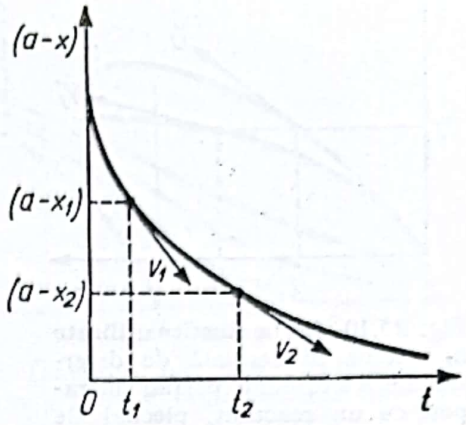


Fig. 25.9. Variația $(a\text{-}x)$ în funcție de timp.

Pentru calculul ordinului de reacție sînt necesare v_1 și v_2, care se obțin din curbele experimentale $(a - x)$ în funcție de timp.

$v_1 = \mathrm{d}x_1/\mathrm{d}t$ și $v_2 = \mathrm{d}x_2/\mathrm{d}t$ se obțin din pantele tangentelor la curba $(a - x)$ în funcție de t, la timpii t_1 și t_2 (fig. 25.9).

Avînd valorile vitezelor astfel determinate, se reprezintă $\lg v$ în funcție de $\lg(a - x)$ și se obține o dreaptă cu panta n și ordonata la origine $\lg k$ (sau deducerea pe cale analitică a lui n, înlocuind valorile vitezelor și concentrațiilor în (ec. 25.44).

Folosindu-se aparate de derivare grafică, se obține reprezentarea grafică directă a ecuației diferențiale: $-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = kc^n$, în coordonate logaritmice, obținîndu-se printr-o singură determinare atît ordinul de reacție cît și constanta de viteză:

$$\lg(-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t) = \lg k + n \lg c.$$

25.7.3. METODE BAZATE PE DEGENERAREA ORDINULUI DE REACȚIE

Metoda izolării a lui O s t w a l d. Considerînd ecuația vitezei de reacție: $v = k[\mathrm{A}]^\alpha[\mathrm{B}]^\beta$, ordinul parțial în raport cu un reactant (de exemplu A) poate fi obținut folosind reactantul B în exces, cînd concentrația acestuia poate fi considerată constantă în timpul reacției.

Deci: $v = k'[\mathrm{A}]^\alpha$ dacă $k' = k\,b$. Astfel se poate evalua ordinul de reacție în raport cu componentul A.

De exemplu, *hidroliza esterilor catalizată de acizi*, cînd se lucrează în mare exces de apă (concentrația apei fiind practic constantă).

$$\text{Ester} + \text{Apă} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \text{Acid} + \text{Alcool}$$

$v = k[\text{ester}]\,[\mathrm{H^+}]$; dacă se menține constantă și concentrația acidului catalizator $v = k'[\text{ester}]$, unde $k' = k[\mathrm{H^+}]$.

Astfel se observă că reacția este de ordin 1 în raport cu esterul.

Metoda concentrațiilor inițiale parțial constante

Pentru reacția: $\nu_1\mathrm{A} + \nu_2\mathrm{B} \rightarrow \nu_1'\mathrm{L} + \nu_2'\mathrm{M}$
viteza este: $v = k[\mathrm{A}]^\alpha\,[\mathrm{B}]^\beta$.

Scanned with OKEN Scanner

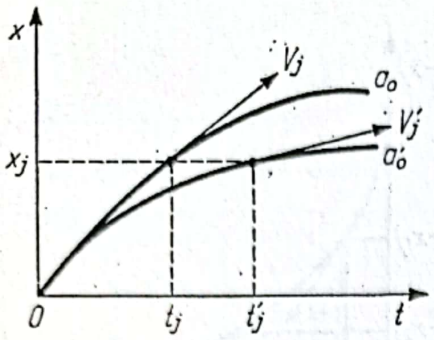


Fig. 25.10. Curbe cinetice utilizate în metoda diferențială de determinare a ordinului parțial în raport cu un reactant, plecînd de la concentrații inițiale diferite.

Considerînd două concentrații inițiale diferite a și a' pentru reactantul A, concentrația inițială a lui B, b, ce rămîne constantă, iar x concentrația lui A transformată în timpul t, se obține:

$$v = k(a - x)^{\alpha}\left(b - \frac{\nu_2}{\nu_1}x\right)^{\beta};$$

$$v' = k(a' - x)^{\alpha}\left(b - \frac{\nu_2}{\nu_1}x\right)^{\beta}$$

Comparînd vitezele la doi timpi (v. fig. 25.10) se obține:

$$v_j = k(a - x_j)^{\alpha}\left(b - \frac{\nu_2}{\nu_1}x_j\right)^{\beta}; \quad v_j' = k(a' - x_j)^{\alpha}\left(b - \frac{\nu_2}{\nu_1}x_j\right)^{\beta},$$

$$\lg v_j - \lg v_j' = \alpha[\lg(a - x_j) - \lg(a' - x_j)].$$

Deci, ordinul de reacție α în raport cu A este:

$$\alpha = \frac{\lg(v_j/v_j')}{\lg\dfrac{a - x_j}{a' - x_j}}. \qquad (25.45)$$

Dacă se menține a constant și se consideră diferite valori ale concentrației inițiale lui B, b și b', se poate determina β.

25.7.4. METODA PARAMETRILOR ADIMENSIONALI (P O W E L L)

Un tip special de rezolvare grafică ce folosește parametrii adimensionali a fost propus de P o w e l l. Dacă a este concentrația inițială a reactantului și $(a - x)$ concentrația după un timp t, se poate defini o concentrație relativă a reactantului ca:

$$\alpha = (a - x)/a \quad \text{sau} \quad a - x = \alpha a. \qquad (25.46)$$

Din ec. (25.39) și (25.46) se obține:

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] \text{ sau } kt = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1\right]. \qquad (25.47)$$

Dacă se definește un timp nedimensional τ ca:

$$\tau = k\,a^{n-1}t, \qquad (25.48)$$

ecuația (25.47) devine:

$$\tau(n-1) = \alpha^{1-n} - 1. \qquad (25.49)$$

Această ecuație este valabilă pentru orice valoare n în afară de unitate.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cazul special al reacțiilor de ordin 1 relația corespunzătoare este:

$$\ln \alpha = -\tau. \qquad (25.50)$$

Ultimele două ecuații nu cuprind pe a sau k, astfel că pentru o reacție de un ordin dat există o relație unică între α și τ. Reprezentarea lui α în funcție de $\lg \tau$ pentru diferite ordine se dă în figura 25.11.

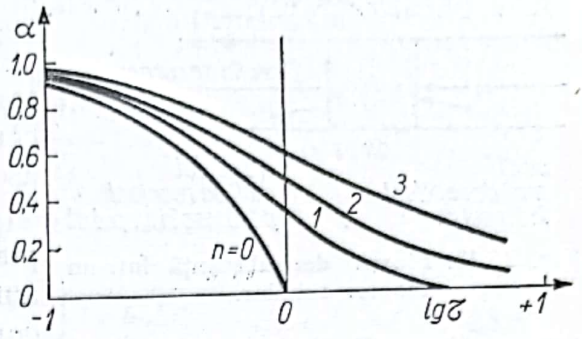


Fig. 25.11. Diagrama lui Powell pentru determinarea grafică a ordinului unei reacții.

Astfel de diagrame se folosesc pentru determinarea ordinului și a constantei de viteză. Metoda constă în a reprezenta datele experimentale ale lui α în funcție de $\lg t$; $\lg \tau$ nu poate fi determinat la început deoarece n și k sînt necunoscute. Pentru reacția studiată se determină ordinul reprezentînd $\alpha - \lg t$ păstrînd aceeași scară dat fiind că:

$$\lg \tau = \lg t + \lg k\, a^{n-1}. \qquad (25.51)$$

Curbele $\alpha = f(\lg t)$ vor avea aceeași formă ca $\alpha = f(\lg \tau)$ dar au suferit translație constantă de $-\lg ka^{n-1}$ paralel cu axa absciselor (deci deplasarea la translație depinde de k, a și n).

Dacă reacția are un ordin arătat în figură, curba experimentală se va suprapune cu una din curbele teoretice cu deplasarea menținută de-a lungul axei $\lg t$. O dată cunoscut ordinul, se poate calcula k din ec. (25.51).

25.8. CINETICA REACȚIILOR ÎN CONDIȚII DINAMICE

25.8.1. REACTORUL TUBULAR

Investigațiile cinetice, în special acelea din care se obțin informații fundamentale, se realizează de obicei *în sistem static*. Reactanții sînt introduși în vasul de reacție și se urmărește variația concentrației. Cu ajutorul metodei statice pot fi studiate numai reacțiile relativ lente.

În unele cazuri, este mai convenabil ca amestecul de reacție să curgă prin vasul de reacție, care în acest caz este cunoscut sub numele de *reactor*. Această *metodă* numită *dinamică* se aplică de obicei proceselor mult mai rapide.

Majoritatea proceselor industriale nu corespund unei funcționări discontinue (în șarje), ci amestecul de reacție trece prin spațiul de reacție într-un curent continuu. În practică *spațiul de reacție are formă tubulară*. Prin urmare, pe măsură ce amestecul de reacție înaintează în acest spațiu, compoziția lui variază continuu de la un punct la altul de-a lungul tubului (care uneori este umplut și cu catalizator).

Exemple de *reacții realizate industrial în flux continuu* sînt: *reacțiile de cracare termică și catalitică a produselor petroliere, alchilare catalitică, de polimerizare, de hidrogenare și dehidrogenarea hidrocarburilor, dehidrogenarea și deshidratarea alcoolilor, reacții de halogenare, de nitrare cu oxizi de azot, sinteza amoniacului, metoda de contact pentru obținerea acidului sulfuric* etc.

Conducerea reacțiilor în flux continuu asigură continuitatea procesului, folosirea cu mare eficiență a reactorului și prezintă posibilitatea ca procesele să fie controlate și automate.

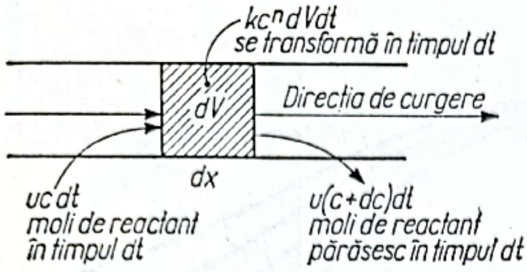


Fig. 25.12. Fluxul de substanță într-un reactor tubular.

Reacțiile în condiții dinamice pot fi clasificate după modul în care se realizează condițiile din reactor. Cazurile extreme sînt acelea a deplasării și amestecării ideale. În practică se pot realiza de asemenea condiții intermediare.

În cazul unor condiții ideale de deplasare, în reactorul tubular nu are loc amestecare longitudinală sau laterală în curentul de gaz ce reacționează.

Condițiile de amestecare ideală sînt caracterizate prin valoarea concentrațiilor tuturor reactanților în orice punct al reactorului egală cu concentrațiile la ieșirea din reactor, ca rezultat a unei amestecări puternice.

Reactoarele în care au loc reacții chimice în sisteme în curgere sînt un caz particular al sistemelor deschise.

Schema alăturată (fig. 25.12) ilustrează fluxul substanței într-un reactor tubular. Amestecul de reacție este trecut prin reactor cu un debit volumetric u. Se consideră un element de volum dV în reactor și se presupune pentru simplitate că viteza de reacție depinde de concentrația unui singur reactant c. Pentru o reacție de ordinul n viteza de dispariție a substanței este:

$$v = -\,dc/dt = k\,c^n. \qquad (25.52)$$

Viteza de dispariție a reactantului în volumul dV este astfel: $kc^n\,dV$. După un timp se realizează în sistem o stare staționară, adică, nu are loc o modificare în timp a concentrației reactantului în elementul de volum. Trei procese contribuie la realizarea stării staționare:

1 — moleculele de reactant intră în elementul de volum prin fața din stînga, numărul de moli ce intră în timpul dt fiind $ucdt$;

2 — moleculele părăsesc elementul de volum prin fața din dreapta, numărul de moli ce părăsesc în timpul dt fiind $u(c + dc)dt$

3 — moleculele dispar prin reacția chimică; pentru o reacție de ordin n, numărul de moli $(-dn)$ ce dispar în timpul dt este $kc^n\,dV\,dt$.

Ecuația stării staționare se obține din bilanțul:

$$u\,c\,dt = u(c + dc)dt + kc^n\,dV\,dt \qquad (25.53)$$

sau

$$-\,dc/c^n = k\,dV/u \qquad (25.53,\,a)$$

Se integrează ecuația pentru tot volumul reactorului V_0. La intrare în reactor $V = 0$ și $c = c_i$ (concentrația inițială) iar la sfîrșit $V = V_0$ și $c = c_f$ (concentrația finală a reactantului).

Deci:

$$-\int_{c_i}^{c_f} \frac{dc}{c^n} = \frac{k}{u}\int_0^V dV\,. \qquad (25.54)$$

Cînd $n = 1$ se obține:

$$\ln c_f/c_i = k\,V_0/u \quad (25.55) \qquad \text{sau} \qquad c_f = c_i\,e^{-kV_0/u}. \qquad (25.56)$$

Această ecuație comparată cu ecuația cinetică a reacției în sistem static $\left(kt = \ln \dfrac{a}{a-x}\right)$ arată că t este înlocuit cu V_0/u. Această cantitate V_0/u se denumește *timp de contact* al reacției și este timpul mediu necesar ca mole-

Scanned with OKEN Scanner

culele să treacă prin reactor. Ecuația finală poate fi testată variind V_0/u (variind fie volumul reactorului fie viteza de curgere), așa cum în sistemul static se modifică timpul.

Reacțiile prea rapide pentru a fi studiate în sistem static, se pot studia în sistem dinamic, timpul de contact fiind micșorat printr-o viteză mare de curgere și un volum mic.

Pentru reacții de ordin $n \neq 1$ soluția ecuației este:

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c_f^{n-1}} - \frac{1}{c_i^{n-1}}\right] = k\frac{V_0}{u}. \qquad (25.57)$$

În deducerea ecuației s-a presupus în mod tacit că nu are loc modificarea de volum în cursul reacției (altfel se produce o modificare a vitezei de curgere prin reactor, iar acest fapt trebuie luat în considerare, ceea ce complică ecuațiile).

Din ecuația (25.54) se vede, chiar fără efectuarea integrării, că la un debit de alimentare dat u, și la o compoziție dată a amestecului de alimentare c_i (temperatura menținîndu-se constantă); concentrația finală c_f (valoarea limitei superioare a integralei din membrul stîng) este funcție numai de volumul reactorului V_0. Invers, dacă se urmărește o anumită conversie, la o viteză de alimentare dată și la un amestec inițial dat, aceasta determină în mod univoc volumul reactorului V_0, ce trebuie folosit. Astfel, *ecuația* (25.54) *stă la baza dimensionării reactoarelor tubulare.*

25.8.2. REACTORUL CU AGITARE PERFECTĂ

Modelul unui *reactor cu agitare perfectă* este ilustrat în figura 25.13. În capitolele anterioare s-a tratat cinetica chimică în sisteme închise. În practica industrială se lucrează în sisteme deschise, cînd are loc un transfer de masă între acestea și mediul exterior. În capitolele anterioare s-a studiat viteza reacției chimice propriu-zise. În cele ce urmează se va avea în vedere și transferul de masă.

Să tratăm un caz simplu de reacție de ordinul 1 de tip:

$$A \xrightarrow{k} B \qquad (25.58)$$

La intrarea în reactor concentrația substanței A este $[A_0]$, iar la ieșire $[A]$. Amestecul de reacție este trecut prin reactor cu debitul volumetric, u.

Variația în timp a concentrației lui A este dată de expresia:

$$d[A]/dt = -v_r + u/V[A_0] - u/V[A], \qquad (25.59)$$

unde $v_r = k[A]$ este viteza reacției chimice, iar V — volumul reactorului. Deci:

$$d[A]/dt = -k[A] + n_A/V - u/V[A], \qquad (25.60)$$

cu $n_A = u[A_0]$, numărul de moli ce intră în reactor în unitatea de timp.

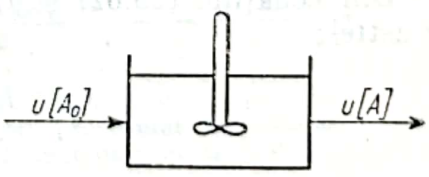


Fig. 25.13. Reactor cu agitare perfectă.

Scanned with OKEN Scanner

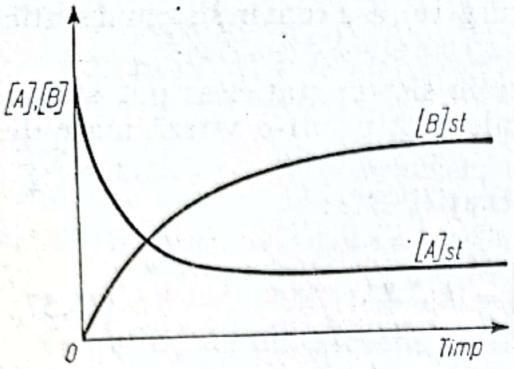


Fig. 25.14. Variația concentrațiilor în reactorul cu amestecare perfectă.

Această ecuație se poate integra și explicita în raport cu $[A]$; se obține o ecuație exponențială de forma celei discutate la reacții în lanț.

În figura 25.14 este reprezentat un exemplu. După un interval de timp se atinge un regim staționar, cînd $\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = 0$ și $[A] = [A]_{st}$. Regimul staționar este important din punct de vedere practic.

Prin integrarea ecuației (25.60) se obține:

$$[A] = \frac{n_A}{V\left(k + \frac{u}{V}\right)} + \left\{[A]_0 - \frac{n_A}{V\left(k + \frac{u}{V}\right)}\right\} e^{-\left(\frac{u}{V} + k\right)t} \qquad (25.61)$$

Cînd $t \longrightarrow \infty$ se obține:

$$[A]_{st} = \frac{n_A}{kV + u} \qquad (25.62)$$

Aceeași relație se poate obține direct din (25.60) punînd condiția $\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = 0$.

Pentru substanța B se poate scrie următoarea relație:

$$\mathrm{d}[B]/\mathrm{d}t = k[A] - \frac{u}{V}[B], \qquad (25.63)$$

considerînd concentrația sa la intrarea în reactor, $[B_0] = 0$.

În regim staționar rezultă:

$$k[A]_{st} - \frac{u}{V}[B]_{st} = 0. \qquad (25.64)$$

De unde:

$$[B]_{st} = \frac{kVn_A}{u(kV + u)}, \qquad (25.65)$$

$$[A]_{st} + [B]_{st} = \frac{n_A}{(kV + u)}(kV + u) = \frac{n_A}{u} = [A]_0. \qquad (25.66)$$

Dar

$$[A]_{st}\, u = n_{A.st}; \quad [B]_{st,u} = n_{B.st}. \qquad (25.67)$$

$$n_{A.st} + n_{B,st} = n_A. \qquad (25.68)$$

care este ecuația transferului de masă într-un reactor continuu în care are loc reacția $A \rightarrow B$ și în care $n_B = 0$.

Din ecuațiile (25.62) și (25.65) se poate explicita constanta de viteză k astfel:

$$k = \frac{u}{V}\left(\frac{[A]_0}{[A]_{st}} - 1\right), \qquad (25.69)$$

$$k = \frac{u}{V}\,\frac{[B]_{st}/[A]_0}{[1 - [B_{st}]/[A]_0]}, \qquad (25.70)$$

Scanned with OKEN Scanner

care permit determinarea experimentală a constantei de viteză, în unele cazuri, mai precis decît în sisteme închise.

Exemplu: *Descompunerea termică a acetatului de etil* (A) în acid acetic (B) și etilenă (C).

$$CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_4$$

Dacă reacția este efectuată într-un reactor perfect agitat, de un volum $V = 330$ cm³ și dacă debitul volumetric este $u = 4{,}5$ cm³/s se stabilește în sistem o concentrație staționară în acid acetic egală cu 2,85% din $[A]_0$. Reacția are loc în prezența unui exces de azot, astfel că variația de volum intervenind în cursul reacției din cauza lui C — poate fi neglijată.

Deci, $\frac{[B]_{st}}{[A]_0} = 0{,}0285$ și aplicînd relația (25.70) se obține:

$$k = \frac{4{,}5}{330} \cdot \frac{0{,}0285}{1-0{,}0285} = 4 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}.$$

Pentru a discuta influența debitului asupra compoziției staționare să derivăm ecuațiile (25.62) și (25.65) puse sub forma:

$$[A]_{st} = \frac{[A]_0\, u}{kV + u} \qquad (25.71) \qquad\qquad [B]_{st} = \frac{kV[A]_0}{kV + u}, \qquad (25.72)$$

$$\frac{d[A]_{st}}{du} = -\frac{[A]_0\, u}{(kV+u)^2} + \frac{[A]_0}{kV+u} = \frac{kV[A]_0}{(kV+u)^2} > 0, \qquad (25.73)$$

$$\frac{d[B]_{st}}{du} = -\frac{kV[A]_0}{(kV+u)^2} < 0. \qquad (25.74)$$

În figurile 25.15 și 25.16 sînt ilustrate dependențele concentrațiilor reactantului, respectiv produsului de reacție în funcție de timp și de debit.

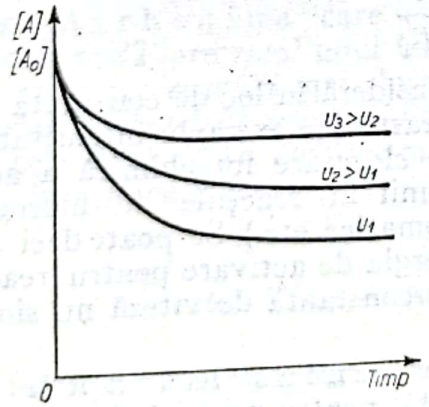


Fig. 25.15. Dependența concentrației reactantului în funcție de timp și debit.

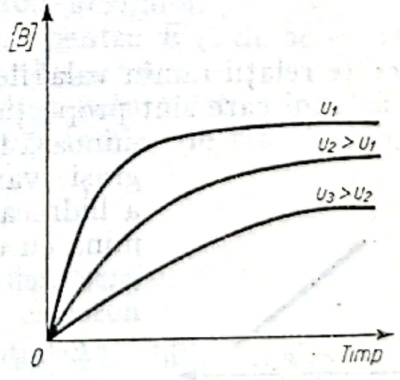


Fig. 25.16. Dependența concentrației produsului de reacție în funcție de timp și de debit.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 26

TEORIA VITEZELOR DE REACȚIE

26.1. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Datele experimentale arată că *viteza de reacție crește în general, cu temperatura*. În apropierea temperaturii ambiante ea se dublează sau se triplează la o creștere a temperaturii cu 10°C. Acest fapt se reflectă prin coeficientul de temperatură al unei reacții:

$$\alpha_T = \frac{v_{T+10}}{v_T} = 2 \sim 3.$$

Studiind un număr de reacții simple Arrhenius a propus o *ecuație* pentru a interpreta *variațiile constantei de viteză în funcție de temperatură*:

$$k = A\, e^{-E/RT}, \tag{26.1}$$

unde: E este o mărime caracteristică a reacției numită energia de activare a reacției; A — factor preexponențial sau factor de frecvență și reprezintă constanta de viteză la temperatură infinită sau la energie de activare $E = 0$. Evaluarea factorului preexponențial A și a energiei de activare E se poate face din reprezentarea grafică a *ecuației lui* Arrhenius (v. fig. 26.1).

Energia de activare se poate calcula din panta dreptei, iar factorul preexponențial din ordonata la origine.

Reacțiile care au viteze măsurabile la temperatura obișnuită, în jur de 0°C, au energia de activare în jur de cîteva calorii, la $\sim$ 400°C, $E \sim 40$ kcal și la $\sim$ 1 000°C, $E \sim 80$ kcal.

Evaluarea energiei se poate face și analitic, pe baza aceleiași relații, cînd este suficient să avem date referitoare la două temperaturi:

$$\lg(k_{T_1}/k_{T_2}) = (E/4{,}57)\,(1/T_2 - 1/T_1) \tag{26.2}$$

sau

$$E = \frac{4{,}57 \ln \dfrac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}}. \tag{26.3}$$

Aceste relații rămîn valabile dacă se consideră în loc de constanta de viteză, mărimi care sînt proporționale cu aceasta (de exemplu intensitatea luminoasă la reacții de clorurare fotochimică a acizilor grași, variația presiunii în reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice etc.) Se poate deci determina cu ușurință energia de activare pentru reacții la care nici ordinul nici constanta de viteză nu sînt cunoscute.

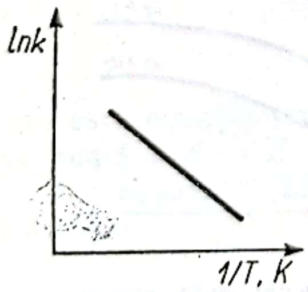


Fig. 26.1. Dependența constantei de viteză de temperatură.

Ecuația lui Arrhenius redă faptele cu o aproximație suficientă pentru necesitățile practice la majoritatea reacțiilor chimice. În unele cazuri apar totuși abateri de la *ecuația lui* Arrhenius (de exemplu în cazul sintezei etilmercaptanului pe Al_2O_3,

Scanned with OKEN Scanner

deshidratării catalitice a butanol-2, hidrogenarea benzenului în fază de vapori etc.).

Astfel că există tendința ca reacțiile să fie grupate *în reacții de tip* Arrhenius și *reacții anti*-Arrhenius, la care dependența vitezei de reacție de temperatură nu mai este exponențială. Aceste din urmă reacții pot fi de următoarele tipuri (vezi figura 26.2):

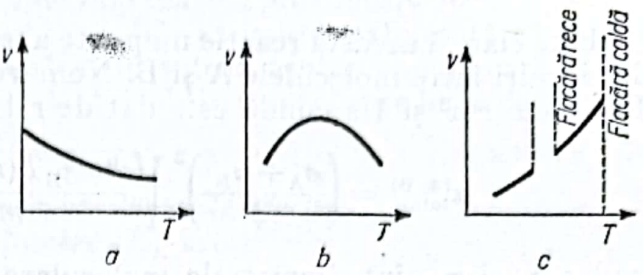


Fig. 26.2. *Reacții chimice anti*-Arrhenius.

a) *La unele reacții cu preechilibru* se poate observa o scădere a vitezei de reacție cu T, mai ales dacă la reacție participă substanțe instabile la T mari — cum este cazul dimerilor. În aceste cazuri se suprapun două efecte; stabilirea unui echilibru și viteza de transformare în produși. Constanta de echilibru are o dependență de T mai pronunțată decît viteza de reacție (v. § 26.5 și 27.4).

b) *La unele reacții catalizate eterogen* și în special la cele *catalizate enzimatic*, se observă un domeniu în care viteza de reacție este maximă, deci un domeniu optim de temperatură.

c) *La reacții în lanț ramificat* (reacțiile de ardere termică) viteza de reacție prezintă discontinuități, domeniul punctat, cînd reacția nu se comportă conform *ecuației* Arrhenius, fiind caracterizate de un coeficient negativ de T.

Un studiu mai atent al datelor experimentale privind influența temperaturii asupra vitezei de reacție, l-a condus pe Kassel la concluzia că în *ecuația lui* Arrhenius atît factorul preexponențial cît și energia de activare, nu sînt riguros independente de temperatură. *Ecuația lui* Kassel dă dependența constantei de viteză de temperatură:

$$k = AT^m e^{-E'/RT} \tag{25.4}$$

sau:

$$\ln k = \ln A + m \ln T - E'/RT,$$

unde exponentul m are o valoare dependentă de teoria folosită (v. § 26.2. și § 26.3.1.) cît și de natura reacției, iar $E' = E\text{-}mRT$. Termenul mRT are în general ordinul a cîteva sute de calorii / mol, spre deosebire de *energia de activare* Arrhenius care este de 15—100 kcal/mol.

Astfel mRT are rolul unui termen corectiv pentru E și de aceea se justifică aplicarea *ecuației* mai simple a lui Arrhenius.

Variația vitezei de reacție în funcție de temperatură este explicată diferit în cele două teorii cinetico-moleculare ale vitezelor de reacții care sînt expuse în cele ce urmează.

26.2. TEORIA ACTIVĂRII PRIN CIOCNIRI

În forma cea mai simplă, *teoria ciocnirilor* este aplicabilă mai ales la reacții elementare bimoleculare, dar cu unele aproximări se poate extinde la reacțiile monomoleculare, și trimoleculare. Ca exemplu se va alege o reacție elementară de tipul:

$$A + B \longrightarrow \text{Produși}$$

Scanned with OKEN Scanner

Este clar că această reacție nu poate avea o viteză mai mare decît numărul de ciocniri între moleculele A și B. Numărul de ciocniri între moleculele A și B într-un cm³ și 1 secundă este dat de relația [v. ec. (17.63)].

$$z_{total}^{(A,B)} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8mk_BT(m_A + m_B)}{m_A m_B}} \cdot N_1^{(A)} \cdot N_1^{(B)}.$$

unde: σ_A și σ_B sînt diametrele moleculare; m_A și m_B — masele moleculelor, $N_1^{(A)}$ și $N_1^{(B)}$ — numărul de molecule din A și B din unitatea de volum. Dacă reacția are loc cu fiecare ciocnire, atunci $z_{total}^{(A,B)}$ va fi egal cu viteza de dispariție fie a lui A fie a lui B, dintr-un centimetru cub. Aici concentrațiile sînt exprimate în molecule / cm³; se poate converti concentrația în moli /litru înmulțind cu $N_A/1\,000$; N_A = numărul lui Avogadro.

$$-\frac{dN_1^{(A)}}{dt} = -\frac{dN_1^{(B)}}{dt} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8k_BT(m_A + m_B)}{m_A m_B}} \cdot N_1^{(A)} \cdot N_1^{(B)}.$$

De fapt nu toate ciocnirile au ca rezultat reacția între A și B, ci numai acelea în care energia moleculelor ce se ciocnesc depășesc valoarea E, adică sînt activate. Fracțiunea de ciocnire în care energia depășește valoarea E este proporțională cu $e^{-E/RT}$ conform legii de distribuție a energiei [v. ec. (17.53)]. Astfel viteza reacției este:

$$-\frac{dN_1^{(A)}}{dt} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8k_BT(m_A + m_B)}{m_A m_B}}\, e^{-E/RT} \cdot N_1^{(A)} \cdot N_1^{(B)}.$$

Ecuația vitezei de reacție în cinetica formală este:

$$-dN_1^{(A)}/dt = kN_1^{(A)}N_1^{(B)}.$$

Astfel se obține pentru constanta vitezei de reacție:

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8k_BT(m_A + m_B)}{m_A m_B}}\, e^{-E/RT}, \qquad (26.5)$$

$$k = Z' e^{-E/RT}, \text{ unde } Z' = z_{total}^{(AB)}/N_1^{(A)}N_1^{(B)}. \qquad (26.6)$$

Ecuația lui Arrhenius are aceeași formă cu ecuația obținută în teoria ciocnirilor, obținîndu-se pentru termenul preexponențial (sau factorul de frecvență) expresia:

$$A = Z' = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8k_BT(m_A + m_B)}{m_A m_B}}. \qquad (26.7)$$

Se observă o dependență mică a lui A de temperatură, iar ordinul de mărime pentru A poate fi stabilit cu ușurință. Valoarea radicalului în expresia lui A este o viteză moleculară, care la temperaturi obișnuite este de aproximativ $4 \cdot 10^4$ cm/s. Valoarea σ este de ordinul 10^{-8} cm, astfel că:

$$A = (10^{-8})^2 (4 \cdot 10^4) = 4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dacă unitatea de concentrație este mol/litru, acest rezultat trebuie înmulțit cu $N_A/1\,000 = 6.10^{23}/10^3 = 6 \cdot 10^{20}$, deci $A = 2 \cdot 10^9$ litri moli^{-1} s^{-1}.

Ordinul de mărime al termenului preexponențial pentru reacții bimoleculare este $10^9 - 10^{10}$ dacă unitățile de concentrație sînt moli/litru și tempe-

Scanned with OKEN Scanner

ratura în jurul a 300K. Ordinul de mărime al lui A pentru reacții ce includ molecule ușoare (de exemplu H_2) este mai mare, aproximativ 10^{11}.

Confruntarea teoriei ciocnirilor cu datele experimentale arată că se obțin valori satisfăcătoare ale constantelor de viteză pentru reacții care implică molecule relativ simple (v. tabel 26.1). Se obțin discordanțe între datele expe-

Tabelul 26.1

Energia de activare la unele reacții de descompunere (E, kcal)

Reacția	*E determinată experimental din* $\ln k = f(1/T)$	*E calculată din* $A = Z'$ (ec. 26.7) *și k experimental la o singură temperatură*
$2HI = H_2 + I_2$	44,0	44,5
$2N_2O = 2N_2 + O_2$	58,5	55,0
$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$	21,0	22,0
$2NO_2 = 2NO + O_2$	32,0	33,0

rimentale și cele calculate cu ajutorul teoriei ciocnirilor în cazul reacțiilor dintre molecule complicate. Viteza reacției arată o valoare mai mică decît aceea prezisă în teoria ciocnirilor, în multe cazuri cu un factor egal $\sim 10^5$ sau mai mult. Luarea în considerare și a acestor reacții lente, a dus la introducerea unui factor suplimentar $\mathcal{P}$, numit factor de probabilitate sau factor steric, în expresia lui k:

$$k = \mathcal{P} Z' e^{-E/RT}. \tag{26.8}$$

Ideea introducerii factorului steric $\mathcal{P}$, constă în faptul că există anumite poziții sterice ale particulelor în timpul ciocnirii, favorabile desfășurării reacției, de obicei explicate prin necesitatea apropierii în spațiu a legăturilor, respectiv grupărilor, susceptibile de a duce la transformarea chimică.

Interpretarea *geometrică* a factorului steric nu este justificată. Factorul steric este riguros calculat în teoria vitezelor absolute de reacție (v. § 26.3.1.).

Trebuie menționat totodată că teoria ciocnirilor nu oferă nici o explicație pentru valorile foarte mari ale vitezelor de reacție, la care $\mathcal{P}$ trebuie să fie mai mare ca unitatea.

Logaritmînd ecuația: $k = A\mathcal{P} e^{-E/RT}$ se obține:

$$\ln k = \ln const. + 1/2 \ln T - E/RT \tag{26.9}$$

și considerînd expresia lui A din teoria ciocnirilor.:

$$A = \mathcal{P}[(\sigma_A + \sigma_B)/2]^2 \sqrt{[8k_B T(m_A + m_B)]/m_A \cdot m_B},$$

se observă că se obține o expresie asemănătoare cu *relația lui* Kassel, (ec. 26.4), în ceea ce privește influența temperaturii asupra reacțiilor de *tip* Arrhenius. Exponentul m fiind în acest caz egal cu 1/2.

Aplicarea teoriei ciocnirilor la calcularea constantei de viteză are unele deficiențe între care menționăm: imposibilitatea de a corela valoarea lui $\mathcal{P}$ cu structura și proprietățile moleculelor ce reacționează, imposibilitatea interpretării reacțiilor cu viteze anormal de mari sau a reacțiilor reversibile.

Scanned with OKEN Scanner

26.3. TEORIA VITEZELOR ABSOLUTE DE REACȚIE

26.3.1. METODA STĂRILOR DE TRANZIȚIE

Teoria vitezelor absolute de reacție, care este bazată pe mecanică statistică, a fost dezvoltată de H. Eyring în 1935 [114], deși au fost încercări de investigare teoretică în cinetica chimică încă din 1915. Pe baza acestei teorii se pot calcula vitezele absolute de reacție plecînd direct de la proprietățile moleculelor ce reacționează.

În *teoria vitezelor absolute* de reacție se pun două probleme importante și anume:

1) *deducerea ecuației de suprafață potențială*, care prezintă dificultăți matematice foarte mari, deoarece implică aplicarea *ecuației lui* Schrödinger la un sistem cu un număr mare de electroni;

2) *stabilirea unui raport între viteza de reacție și configurația suprafeței potențiale*. Aceasta a fost rezolvată de Eyring și Polanyi care au propus *metoda complexului activat* sau a *stării de tranziție*.

Ecuația fundamentală a metodei complexului activat este aceea care *stabilește legătura între constanta de viteză și proprietățile stării de tranziție*.

Conform acestei teorii, o reacție chimică este caracterizată printr-o stare inițială (configurație inițială) care se transformă pentru a da naștere unei configurații finale, produșii de reacție. Această trecere se face printr-o configurație critică pentru proces (configurație intermediară) care dacă este realizată, există cea mai mare probabilitate ca procesul să aibă loc.

Configurația critică este numită *complex activat* sau *stare de tranziție*, de aceea se numește și teoria complexului activat.

Teoria complexului activat admite că particulele reactante posedă o energie potențială datorită interacțiunilor, formînd un complex de ciocnire elastic. Complexul activat are proprietățile unei molecule obișnuite într-o stare de energie superioară cu valoarea energiei de activare față de moleculele din care s-a format, iar structura ei poate fi determinată prin calcul, folosind criteriul minimului energiei potențiale.

Reacția simplă dintre un atom și o moleculă biatomică se redă astfel:

$$A + B - C \rightleftharpoons X^* \longrightarrow A - B + C$$

Procesul elementar se produce pe baza următorului model: dacă atomul A se apropie de molecula B—C cu o energie mică, aceștia se ciocnesc elastic din cauza potențialului de respingere ce apare la apropierea lor, fără să poată reacționa; dacă energia cinetică a atomului A este suficient de mare, el se poate apropia mai mult de moleculă, învingînd potențialul de repulsie și norii electronici se înterpătrund. Astfel, începe să se manifeste interacțiunea între A și B (care duce la reacție) și care slăbește legătura inițială între B și C.

La un moment dat se ajunge la starea în care va exista o legătură slabă între toți cei trei atomi. Această stare a sistemului, care este starea de tranziție X^*, se poate simboliza astfel:

$$A \ldots B \ldots C$$

și este mai bogată în energie decît reactanții sau produșii de reacție — o stare de energie maximă. Din această cauză, starea de tranziție are o viață scurtă, rupîndu-se legăturile cu o viteză finită pentru a da produșii de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare reprezintă astfel energia necesară pentru a aduce reactanții din starea lor normală în starea de tranziție.

Odată realizată starea de tranziție sistemul poate reveni la starea inițială sau poate trece la starea finală a reacției. În ambele cazuri trecerea are loc spontan fără consum de energie.

Complexul activat este caracterizat de un sistem de electroni de valență care se formează din orbitalii tuturor atomilor participanți.

Sistemul electronic comun format trebuie stabilit pe baza mecanicii cuantice, putîndu-i-se calcula energia. L o n d o n a calculat interacțiunile dintre perechile posibile de atomi pe care apoi le-a însumat.

Reprezentarea grafică a energiei potențiale în funcție de coordonata de reacție este arătată în figura 26.3., coordonata de reacție caracterizînd deplasarea sistemului de-a lungul căii de energie minimă.

Energia de activare E reprezintă energia necesară trecerii barierei de potențial, iar $\Delta^r H$ este căldura de reacție exotermă.

L o n d o n a arătat că maximul curbei energiei potențiale are valoarea cea mai mică dacă atomul A se apropie pe direcția axei moleculei B—C, deci complexul activat format din trei atomi este liniar. Pentru reprezentarea variației energiei potențiale în cursul reacției:

$$\underbrace{A + B - C}_{a} \rightleftharpoons \underbrace{A \ldots B \ldots C}_{b} \longrightarrow \underbrace{A - B + C}_{c}$$

este necesară o diagramă tridimensională (fig. 26.4); pe abscisă și pe ordonată distanțele B—C și A—B, iar pe verticală E_p. Se obține o reprezentare care seamănă cu o hartă topografică cu curbe de nivel. În cazul cînd cei trei atomi sînt identici suprafața de energie potențială este simetrică în raport cu diagonala diagramei (de exemplu: reacția dintre *para*-hidrogen și atomi de hidrogen pentru a obține *orto*-hidrogen; *para*-$H_2 + H \rightarrow$ *orto*-$H_2 + H$).

În cazul general nu există o asemenea simetrie.

Diagrama suprafeței de enegie potențială, are două văi energetice *a* și *c* între care se află o trecătoare *b*.

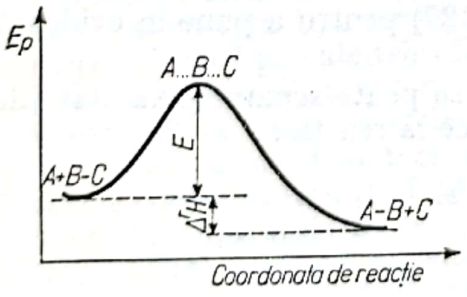


Fig. 26.3. Variația energiei potențiale a sistemului reactant de-a lungul *coordonatei de reacție*.

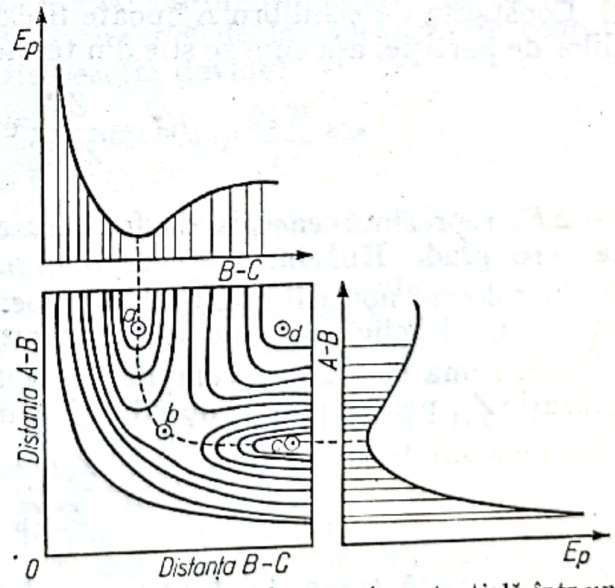


Fig. 26.4. Suprafața de energie potențială într-un sistem trinuclear (reacția A + BC).

Scanned with OKEN Scanner

Punctul *a* reprezintă energia moleculei B—C cînd A este la distanță mare. Energia sistemului crește pe măsură ce se apropie A, pînă la valoarea maximă *b*, apoi energia scade pînă se atinge starea finală *c*, cînd atomul C se află la distanță de molecula A—B. Coordonatele punctului *b* sînt acelea ale distanțelor interatomice în starea de tranziție.

Drumul *a*, *b*, *c*, necesită cel mai mic consum de energie pentru a se ajunge din valea *a* în *c*. În platoul *d* atomii sînt liberi și dacă reacția ar urma această cale ar însemna că molecula B—C întîi să se disocieze ca apoi să se combine cu atomul A pentru a da produși, ceea ce ar consuma o energie mai mare și reacția nu poate urma acest drum. Deci în punctul *d* se găsește A + B + C.

Complexul activat, considerat ca o moleculă, poate vibra perpendicular pe calea reacției, adică simetric, fără a suferi transformare. Vibrația asimetrică însă de-a lungul minimului de energie potențială duce la reacție. Proiecția în planul A—B, B—C, a liniei care unește punctele de minimă energie potențială (mersul reacției) se numește *coordonata de reacție*.

Pentru deducerea teoretică a vitezelor de reacție, în teoria vitezelor absolute de reacție se admite existența unui echilibru între moleculele reactante și complexul activat. În general pentru o reacție elementară oarecare, dintre două molecule, A și B, oricît de complicate ar fi, se poate scrie:

$$A + B \rightleftharpoons X^* \longrightarrow \text{Produși}$$

unde X^* reprezintă complexul activat.

Viteza de reacție se definește de produsul dintre concentrația complexului activat și frecvența sa de descompunere, egală la rîndul ei cu frecvența vibrației după coordonata de reacție.

$$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = [X^*]\,\nu. \tag{26.10}$$

Constanta de echilibru a complexului activat este:

$$K^* = [X^*]/([A]\,[B]); \quad [X^*] = K^*\,[A]\,[B].$$

Concentrațiile din aceste ecuații sînt exprimate prin numărul de molecule din unitatea de volum.

Constanta de echilibru K^* poate fi exprimată statistic cu ajutorul funcțiilor de partiție, așa cum se știe din termodinamica statistică [v. ec. (17.127)].

$$K^* = \frac{Z^{\circ *}}{Z^\circ_A Z^\circ_B}\, e^{-\Delta E_0/RT}.$$

ΔE_0 reprezintă energia de formare a complexului activat din reactanți la zero grade Kelvin.

Se folosesc notații diferite față de ec. (17.127) pentru a pune în evidență că reacția implică un complex activat.

Din suma de stare a complexului activat se poate separa suma stare de vibrație Z_v, pentru gradul de vibrație care duce la reacție:

$$K^* = \frac{Z_v Z^{\circ \neq}}{Z^\circ_A Z^\circ_B}\, e^{-\Delta E_0/RT}.$$

$Z^{\circ \neq}$ reprezintă suma de stare a complexului activat, din care a fost scoasă suma de stare de vibrație Z_v.

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind această valoare a lui K^* în relația ce dă concentrația complexului activat, se obține:

$$X^* = \frac{Z_v Z^{\circ\neq}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} e^{-\Delta E_0/RT}[A][B] = Z_v K^{\neq}[A][B].$$

$K^{\neq}$ nu mai cuprinde gradul de libertate, care duce la reacție. Suma de stare Z_v s-a calculat la termodinamica statistică [v. ec. (16.46)] și este:

$$Z_v = (1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1}.$$

Deoarece legătura care se rupe este o legătură slabă, se poate considera că $h\nu \ll k_B T$ $(h\nu/k_B T \ll 1)$. La dezvoltarea în serie a Z_v se poate opri la primii termeni: $Z_v = k_B T/h\nu$.

Înlocuind în expresia concentrației complexului activat se obține:

$$[X^*] = (k_B T/h\nu) \cdot K^{\neq}[A][B],$$

iar viteza de reacție este:

$$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = [X^*]\nu = (k_B T/h) \cdot K^{\neq}[A][B].$$

În cinetica chimică formală, ecuația cinetică a unei reacții de ordinul 2 este:

$$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A][B].$$

Comparînd cele două relații ale vitezei se obține:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z^{\circ\neq}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} e^{-\Delta E_0/RT}, \qquad (26.11)$$

unde: k este constanta de viteză; k_B — *constanta lui* Boltzmann; h — *constanta lui* Planck; $K^{\neq}$ — constanta de echilibru din care s-a scos funcția de partiție pentru vibrație.

În general ecuația de mai sus mai cuprinde un factor suplimentar — coeficientul de transmisie χ care poate fi egal sau mai mic decît unitatea. χ se introduce pentru a exprima abaterea lui $K^{\neq}$ de la valoarea de echilibru. Astfel ecuația constantei vitezei de reacție devine:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ\neq}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} e^{-\Delta E_0/RT} = \chi \frac{k_B T}{h} K^{\neq}, \qquad (26.12)$$

aceasta reprezintă *ecuația fundamentală a teoriei statistice a vitezei de reacție*. Cunoscînd structura complexului activat, se pot calcula atît funcțiile de partiție cît și energia de activare la zero absolut ΔE_0. Se pot evalua deci toți parametrii cinetici pe cale teoretică, de unde și denumirea de *teoria vitezelor absolute de reacție*. Prin interpretarea corespunzătoare a lui $K^{\neq}$, relația poate fi extinsă la toate ordinele de reacție.

Un alt avantaj al teoriei complexului activat față de teoria ciocnirilor active constă în faptul că introducînd gradele de libertate interne ale moleculelor și complexului activat, există posibilitatea interpretării reacțiilor lente fără să fie necesară introducerea factorului corectiv $\mathcal{P}$.

Comparînd rezultatul obținut cu *ecuația lui* Arrhenius se observă că factorul preexponențial A este dat de:

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ\neq}}{Z_A^\circ Z_B^\circ}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Este relativ ușor să se obțină o estimare globală a ordinului de mărime pentru factorul de preexponențial din teoria complexului activat.

Considerînd reacția $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ valoarea lui A este:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ \neq}}{Z^{\circ}_{H_2} Z^{\circ}_{I_2}} \cdot \quad (\chi = 1)$$

Funcția de partiție Z_{H_2} poate fi scrisă ca un produs de funcții de partiție pentru 3 grade de libertate de translație, $Z_{tr(1)}$ 2 de rotație, $Z_{r(1)}$ și 1 de vibrație, $Z_{v(1)}$;

$$Z^{\circ}_{H_2} = Z^{\circ}_{I_2} = Z^3_{tr(1)} Z^2_{r(1)} Z_{v(1)}.$$

Se consideră aceeași valoare și pentru Z_{I_2} deoarece se calculează numai ordinul de mărime. Complexul $(HI)_2$ are 3 grade de libertate de translație, 3 de rotație și 5 de vibrație (complexul fiind neliniar, numărul gradelor de libertate de vibrație este $3n - 6$, dar 1 grad de libertate a dus la ruperea moleculei complexe, deci rămîn $3n - 7 = 5$).

$$Z^{\circ \neq} = Z^3_{tr(1)} Z^3_{r(1)} Z^5_{v(1)}.$$

Folosind aceste valori se găsește pentru A:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^3_{tr(1)} Z^3_{r(1)} Z^5_{v(1)}}{Z^3_{tr(1)} Z^2_{r(1)} Z_{v(1)} Z^3_{tr(1)} Z^2_{r(1)} Z_{v(1)}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^3_{v(1)}}{Z^3_{tr(1)} Z_{r(1)}}.$$

La temperatura ordinară, ordinele de mărime ale acestor cantități sînt prezentate în tabelul 26.2, [80], $k_B T/h \sim 10^{13}$, deci:

$$A = 10^{13}/(10^8)^3 \cdot 10 = 10^{-12}.$$

Trecînd de la valoarea exprimată în cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} la litru mol^{-1} s^{-1}, se multiplică prin $N_A/1\,000 \approx 10^{21}$.

Astfel:

$$A = 10^{-12} \cdot 10^{21} \approx 10^9 \; l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Această valoare a factorului preexponențial de obicei este în acord cu A găsit experimental pentru reacții bimoleculare, care în general este cuprins între 10^9 și 10^{11}. Considerînd valorile aproximative ale funcțiilor de partiție folosite, concordanța este bună.

26.3.2. SEMNIFICAȚIA FACTORULUI PREEXPONENȚIAL ȘI AL FACTORULUI STERIC

26.3.2.1. Aplicații ale teoriei vitezelor absolute de reacție

Reacții între atomi. Ca exemplu de calcul în aplicarea metodei vitezelor absolute de reacție este *reacția dintre doi atomi*, A și B, cu masele notate cu m_A și m_B. *Complexul activat* în acest caz este o *moleculă biatomică* AB. *Funcțiile de partiție* pentru atomi se reduc la translație pe *trei grade de libertate.*

$$Z^{\circ}_A = (2\pi m_A k_B T)^{3/2}/h^3 \text{ și } Z^{\circ}_B = (2\pi m_B k_B T)^{3/2}/h^3,$$

Scanned with OKEN Scanner

iar pentru complexul activat (fiind moleculă biatomică) trei grade de libertate de translație și două de rotație:

$$Z_{AB}^{\circ\neq} = Z_{tr}^{\circ\neq} Z_r^{\neq} = \{[2\pi(m_A + m_B)k_B T]^{3/2}/h^3\} \cdot (8\pi^2 I k_B T/h^2).$$

I este momentul de inerție al complexului biatomic egal cu:

$$I = m_A m_B/(m_A + m_B)\,(\sigma_A + \sigma_B)^2,$$

$\sigma_A + \sigma_B$ este diametrul complexului activat.

Deci:

$$Z_{AB}^{\circ\neq} = \frac{[2\pi(m_A + m_B)\,k_B T]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B k_B T}{h^2(m_A + m_B)}\,(\sigma_A + \sigma_B)^2.$$

Introducînd valorile Z_A°, Z_B°, $Z_{AB}^{\circ\neq}$ în ecuația ce definește pe k din teoria complexului activat, considerînd $\chi = 1$, se obține:

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{Z_{AB}^{\circ\neq}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} e^{-\Delta E_0/RT} = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \left(8\pi k_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{1/2} e^{-\Delta E_0/RT}.$$

Acest *rezultat* este *analog cu cel obținut în teoria ciocnirilor.*

Concordanța aceasta nu se mai obține cînd reactanții sînt molecule așa cum se vede în continuare.

Reacții între molecule. Calculele făcute la reacții între atomi pot fi extinse la *reacții între molecule* oricît de complexe. Tratarea însă va fi simplificată prin aproximarea ce se face privind funcția de partiție pentru fiecare tip de energie, ca fiind constituită din termeni egali pe fiecare grad de libertate. Acest lucru este justificat de valorile numerice ale funcțiilor de partiție ce nu variază mult cu masa moleculară sau momentele de inerție. Considerînd moleculele reactante A și B, ca molecule poliatomice neliniare, ce conțin fiecare n_A respectiv n_B atomi, atunci:

$$Z_A^\circ = Z_{tr(1)}^3 Z_{r(1)}^3 Z_{v(1)}^{3n_A-6}; \quad Z_B^\circ = Z_{tr(1)}^3 Z_{r(1)}^3 Z_{v(1)}^{3n_B-6}$$

Pentru complexul activat:

$$Z_{AB}^{\circ\neq} = Z_{tr(1)}^3 Z_{r(1)}^3 Z_{v(1)}^{3(n_A+n_B)-7}.$$

Introducînd aceste valori în ecuația constantei k, din teoria vitezelor absolute de reacție, se obține pentru cazul reacției între două molecule:

$$k_{mol} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{v(1)}^5}{Z_{tr(1)}^3 Z_{r(1)}^3} e^{-\Delta E_0/RT}.$$

Comparată această relație cu ecuația obținută la reacții între atomi pentru care

$$Z_A^\circ = Z_B^\circ = Z_{tr(1)}^3; \quad Z_{AB}^{\circ\neq} = Z_{tr(1)}^3 Z_{r(1)}^2,$$

iar:

$$k_{atom} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{r(1)}^2}{Z_{tr(1)}^3} e^{-\Delta E_0/RT}$$

se observă că diferă prin factorul: $\frac{k_{mol}}{k_{atom}} = \left(\frac{Z_{v(1)}}{Z_{r(1)}}\right)^5$.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $Z_{v(1)}$ este de obicei de ordinul unitate, iar $Z_{r(1)}$ poate fi 10 pînă la 100 pentru o moleculă complexă (vezi tabelul 26.2); raportul $(Z_{v(1)}/Z_{r(1)})^5$ este de 10^{-5} pînă la 10^{-10}, *reacțiile între molecule complexe* se așteaptă astfel să fie *mult mai lente decît așa cum rezultă din teoria ciocnirilor, fapt care se confirmă atît la reacții în fază de gaz cît și în soluție.*

Tabelul 26.2

Funcțiile de partiție moleculară

Funcția	*Ordinul de mărime*	*Dependența de temperatură*
$Z_{tr(1)} = \left(\frac{2\pi m\, k_B T}{h^3}\right)^{1/2}$,	$10^8 - 10^9$	$T^{1/2}$
$Z_{r(1)} = \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma^{1/2} h^2}\right)^{1/2}$,	$10^1 - 10^2$	$T^{1/2}$
respectiv:		
$Z_{r(1)} = \left(\frac{(8\pi^2 k_B T)^{3/2}\,(\pi I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3}\right)^{1/3}$,	$10^1 - 10^3$	$T^{1/2} - T^{3/2}$
$Z_{v(1)} = \left[1 - e^{-h\nu/k_B T}\right]^{-1}$	$10^0 - 10^1$	$T^0 - T^1$

În cazul moleculelor de reactant mai puțin complexe, discrepanța nu mai este atît de mare; astfel în cazul *reacției dintre atom și moleculă biatomică*, ce formează un *complex activat neliniar*, factorul $Z_{v(1)}/Z_{r(1)}$ este $10^{-1} - 10^{-2}$. Pentru moleculele complexe raportul dintre funcțiile de partiție reprezintă tocmai factorul steric $\mathcal{P}$, introdus în teoria ciocnirilor în mod arbitrar:

$$\mathcal{P} = (Z_{v(1)}/Z_{r(1)})^5. \qquad (26.13)$$

Funcțiile de partiție de rotație sînt cu cîteva ordine de mărime mai mari decît cele de vibrație, ceea ce duce la un $\mathcal{P}$ subunitar.

Dependența de temperatură a factorului preexponențial

Din formulările de mai sus pentru constantele de viteză rezultă că *factorul preexponențial nu este independent de temperatură*. Astfel, temperatura apare în factorul universal de frecvență $\frac{k_B T}{h}$ și de asemenea în funcțiile de partiție ale reactanților și complexului activat. Exceptînd factorii de vibrație care sînt unitari și nu depind mult de T, funcțiile de partiție includ T la o putere simplă, astfel că se poate reda constanta de viteză sub forma:

$$k = aT^m\, e^{-\Delta E_0/RT}$$

asemănătoare cu *relația lui* K a s s e l, ec. (25.4). Valoarea exponentului m depinde de forma pe care o au funcțiile de partiție.

Cînd se aplică teoria ciocnirilor, m are valoarea 1/2, v. ec. (26.9).

Dacă reprezentarea $\lg k = f(1/T)$ este în mod obișnuit, pentru reacțiile elementare, o funcție liniară, aceasta se datorește faptului că este preponderentă dependența exponențială în comparație cu termenul preexponențial.

Cînd ecuația vitezei este de forma menționată mai sus, energia de activare aferentă depinde de T. Modul în care aceasta variază cu T poate fi dedusă după cum urmează.

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare experimentală E_{exp} este definită din *relația* Arrhenius, ec. (26.1):

$$\mathrm{d} \ln k/\mathrm{d}T = E_{exp}/RT^2$$

E_{exp} este determinată din reprezentarea $\lg k = f(1/T)$. Diferențiind ecuația: $k = aT^m e^{-\Delta E_0/RT}$ se obține:

$$\mathrm{d} \ln k/\mathrm{d}t = m/T + \Delta E_0/RT^2 = (\Delta E_0 + mRT)/RT^2.$$

Comparînd cele două ecuații rezultă:

$$E_{exp} = \Delta E_0 + mRT. \tag{26.14}$$

La zero absolut energia de activare este diferența între nivelele punctului zero în stările activată și inițială, în timp ce la alte temperaturi este diferența între energia medie a complexului activat și reactanți. Cînd m este foarte mare sau ΔE_0 foarte mic, este dificil din punct de vedere experimental să se redea dependența E_{exp} de temperatură. La reacții în gaze, cu excepția celor trimoleculare nu a fost posibil de stabilit această dependență, dar la unele reacții în soluție, aceasta a fost pusă în evidență.

26.3.3. PARAMETRII TERMODINAMICI DE ACTIVARE

Tratarea statistică a teoriei vitezelor absolute de reacție este adesea dificil de aplicat la reacții cu molecule mai complicate. Din această cauză, în cinetica chimică aplicată se preferă *metoda parametrilor termodinamici de activare.*

Un rezultat important al teoriei vitezelor absolute de reacție este subliniera rolului pe care îl are entropia stării de tranziție în stabilirea vitezei de reacție. Din termodinamică se cunoaște legătura între constanta de echilibru și entalpia liberă de reacție. Astfel, *constanta de echilibru pentru formarea complexului activat, poate fi corelată cu entalpia liberă de reacție a complexului activat.*

Considerînd reacția de formare a complexului activat ca pe un echilibru adevărat și notînd funcțiile termodinamice de reacție: $\Delta G^{\neq}$ — entalpia liberă standard de activare; $\Delta H^{\neq}$ — entalpia standard de activare, $\Delta S^{\neq}$ — entropia standard de activare, și aplicînd relațiile:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad \text{și} \quad K^{\neq} = e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad \text{se poate scrie:}$$

$$K^{\neq} = e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \tag{26.15}$$

Introducînd ec. (26.15) în ecuația constantei de viteză (26.12) se obține:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \tag{26.16}$$

Raportul $k_B T/h$ este numit *factor universal de frecvență*, independent de natura substanțelor care reacționează, avînd la temperatura camerei valoarea $6 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$.

Într-o primă aproximare, considerînd $\Delta H^{\neq}$ (entalpia de activare) egală cu energia de activare E, se poate preciza valoarea lui A din *ecuația lui* Arhenius:

$$A \simeq \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}. \tag{26.17}$$

Scanned with OKEN Scanner

Un calcul mai exact dă valoarea corectă a lui A. Pentru aceasta se compară derivata *ecuației logaritmice a lui* Arhemius, ec. (26.1)

$$\mathrm{d} \ln k/\mathrm{d}T = E/RT^2,$$

cu derivata logaritmului constantei de viteză din teoria complexului activat, ec. (26.16): $\mathrm{d} \ln k/\mathrm{d}T = 1/T + \Delta H^{\neq}/RT^2$.

Rezultă că: $$\Delta H^{\neq} = E - RT. \qquad (26.18)$$

Înlocuind această valoare în ecuația constantei de viteză se obține:

$$k = \chi(k_B T/h) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e \cdot e^{-E/RT}, \qquad (26.19)$$

adică: $$A = \chi(k_B T/h) \cdot e \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}. \qquad (26.20)$$

Din A determinat experimental se poate calcula entropia standard de activare $\Delta S^{\neq}$, care împreună cu energia de activare și ordinul de reacție, dă o imagine a desfășurării reacției.

Relația: $[X^*] = K^*[A][B]$ este valabilă în cazul unui sistem ideal. În general, relația trebuie să fie scrisă cu activități termodinamice.

Deci:

$$[X^*] = K^*(\gamma_A\gamma_B/\gamma_{X^*})\,[A]\,[B] = K^*[A]\,[B]\,\Gamma,$$

unde $\Gamma = \gamma_A\gamma_B/\gamma_{X^*}$ și se numește *coeficient de activitate cinetic.*

În acest caz, ecuația constantei de viteză este:

$$k = \chi(k_B T/h)\, K^{\neq}\Gamma. \qquad (26.21)$$

26.4. REACȚII MONOMOLECULARE ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Se cunoaște un număr mare de *reacții omogene în fază gazoasă* care *satisfac o ecuație cinetică de ordin* 1. Astfel de reacții sînt cele de *izomerizare* (Ciclopropan — Propilenă; Ciclobutenă → 1,3-Butadienă, Dimetil maleat→ Dimetil fumurat etc.) și de *descompunere termică a unor combinații organice sau anorganice* (de ex: descompunerea etil benzenului sau descompunerea derivaților azoici-diazopropan, descompunerea Fe_2O_3, H_2O_2, a altor peroxizi etc.).

În tabelul 26.3 se dau unele date cinetice pentru cîteva reacții monomoleculare [88].

Tabelul 26.3

Date cinetice ale unor reacții monomoleculare

Substanța care se descompune	*Interval de temperatură*, °C	*Interval de presiune*, mm Hg	*Presiunea de trecere la ordin 2*, mm Hg	*Constanta de viteză*, s^{-1}
N_2O_5	273—338	0,0002—70	0,06	$4{,}5 \cdot 10^{13}\ e^{-24\,500/RT}$
$CH_3N = NCH_3$	551—603	0,0026—70	40	$1{,}1 \cdot 10^{16}\ e^{-50\,000/RT}$
CH_3OCH_3	695—825	3,0—400	350	$1{,}9 \cdot 10^{13}\ e^{-57\,200/RT}$
$C_2H_5OC_2H_5$	699—861	2,5—200	150	$3{,}1 \cdot 10^{11}\ e^{-51\,800/RT}$
C_2H_5Cl	723—773	0,5—220	8	$3{,}9 \cdot 10^{14}\ e^{-60\,800/RT}$
CH_3CHCl_2	685—722	0,5—70	20	$4{,}5 \cdot 10^{11}\ e^{-48\,300/RT}$
$CH_3CHClCH_3$	673—683	0,1—10	4	$2{,}5 \cdot 10^{13}\ e^{-50\,500/RT}$

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste date rezultă unele caracteristici ale reacțiilor monomoleculare, și anume:

— descompunerea monomoleculară se produce la molecule complicate cu număr mare de atomi;

— energiile de activare sînt relativ mari;

— la presiuni scăzute (la majoritatea reacțiilor monomoleculare) se observă o modificare a ordinului de reacție. De exemplu, în cazul descompunerii clorurii de izopropil (fig. 26.5) la presiuni mai mari de 4 mm Hg reacția decurge după un *ordin 1* (deci independent de presiunea inițială).

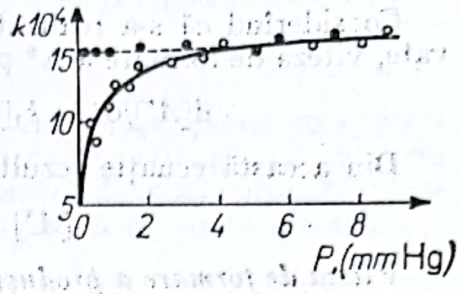


Fig. 26.5. Dependența de presiune a constantei de viteză a reacțiilor monomoleculare (exemplificat pentru descompunerea clorurii de izopropil): 0 — fără gaz străin; — în prezență de HCl.

La presiuni mai mici de 4 mm Hg constanta de viteză k scade mereu cu scăderea presiunii, ceea ce arată modificarea ordinului de reacție.

Dacă în sistem se adaugă vapori de HCl, nu se produce nici o modificare a ordinului de reacție pe tot intervalul de presiune.

Uneori la presiuni joase se observă o creștere a constantei de viteză de ordin 1, ceea ce se explică prin apariția radicalilor liberi, cum este cazul disocierii metanului în doi radicali metil:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$$

Așa cum se va vedea mai departe, multe descompuneri nu se desfășoară într-o singură etapă ci prin mecanism radicalic; prima etapă este totuși, în general, monomoleculară, și disocierea etanului în doi radicali metil este de fapt prima etapă în descompunerea termică a etanului.

Interpretarea cinetică a acestei categorii de reacții prin teoria ciocnirilor a întîmpinat dificultăți, deoarece activarea prin ciocnire ar da o cinetică de ordin 2 căci numărul de ciocniri este proporțional cu pătratul concentrației.

În 1922 Lindemann a arătat cum activarea prin ciocnire poate să ducă la o cinetică de ordin 1 în anumite condiții. Deși s-au adus numeroase modificări, *teoria lui* Lindemann stă la baza teoriilor moderne a reacțiilor monomoleculare.

Teoria lui Lindemann consideră că *moleculele de reactant primesc energie prin ciocnirile pe care le suportă cu celelalte molecule* și la orice moment există *o fracțiune* de molecule cu suficientă energie ca să poată trece în produși, aceste molecule *se numesc activate*. Dacă transformarea moleculelor activate în produși se face cu o viteză mică în comparație cu viteza lor de dezactivare prin ciocnire, se realizează în *sistem* o *concentrație staționară* a moleculelor activate. Viteza de reacție este proporțională cu concentrația moleculelor activate.

Schema de desfășurare este pentru procesul de activare și dezactivare prin ciocnire:

$$(1) \qquad A + A \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

unde: A reprezintă moleculele normale și A* — moleculele activate. Reacțiile de descompunere sau izomerizare a moleculelor activate sînt date de ecuația:

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{Produși}$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd că s-a realizat o concentrație staționară a moleculelor activate, viteza de formare a A* poate fi egalată cu zero (vezi § 27.5):

$$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - k_1'[A^*][A] - k_2[A^*] = 0$$

Din această ecuație rezultă concentrația moleculelor activate:

$$[A^*] = k_1[A]^2/(k_1'[A] + k_2).$$

Viteza de formare a produșilor este astfel:

$$v = k_2[A^*] = k_1k_2[A]^2/(k_1'[A] + k_2). \qquad (26.22)$$

La presiuni mari $k_1'[A] \gg k_2$, iar viteza de reacție este:

$$v = k_1k_2[A]/k_1' = k_\infty[A].$$

Reacția este de *ordin 1*, k_∞ este constanta de viteză de ordin 1 la presiuni mari și este egală cu k_1k_2/k_1'.

La presiuni mici $k_1'[A] \ll k_2$ și viteza reacției în aceste condiții este: $v = k_1[A]^2$, reacția fiind de *ordin 2*, așa cum arată datele experimentale. Este evident că la presiuni intermediare reacția are un ordin cuprins între 1 și 2.

Teoria lui Lindemann dă o interpretare calitativă satisfăcătoare pentru reacțiile monomoleculare, dar din punct de vedere cantitativ este nesatisfăcătoare, ceea ce este justificat de cele ce urmează.

Viteza de reacție a unei reacții monomoleculare este definită de ecuația:

$$v = k[A], \qquad (26.23)$$

unde k este constanta de viteză determinată experimental.

Comparînd ecuația (26.23) cu (26.22) rezultă:

$$k = k_1k_2[A]^2/(k_1'[A] + k_2).$$

Scriind ecuația sub forma:

$$1/k = k_1'/k_1k_2 + 1/k_1[A],$$

reprezentarea grafică $1/k$ în funcție de $1/[A]$ trebuie să fie o dreaptă.

Datele experimentale arată o abatere de la liniaritate așa cum se vede în figura 26.6. Derivațiile sînt explicate de Rice, Ramsberger și Kassel (*RRK*) și de Slater [136].

Aproximarea *RRK* presupune că molecula activată are o anumită energie de vibrație repartizată pe diferitele grade de libertate de vibrație ale moleculei. În acest caz se poate calcula probabilitatea ca un anumit mod de vibrație să posede o așa mare energie, ca vibrația să ducă la disocierea în fragmente.

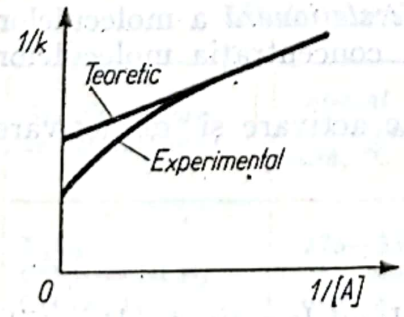


Fig. 26.6. Valoarea reciprocă a constantei de viteză a reacției monomoleculare în funcție de valoarea reciprocă a concentrației reactantului.

Se presupune că există S grade de libertate de vibrație și că molecula are j cuante de energie distribuite pe s grade de libertate. Fie N_j numărul de posibilități de distribuire a celor j cuante pe s grade de libertate. Fie N_m numărul de posibilități de distribuire a j cuante pe s grade, astfel ca un anumit grad de libertate să posede m cuante. Atunci probabilitatea ca un anumit grad de libertate să posede m cuante

este N_m/N_j. Dacă $j-m$ sînt mari în comparație cu s, se poate arăta (calculul este omis în această discuție) că aproximativ:

$$N_m/N_j = ((j-m)/j)^{s-1}.$$

Deoarece j este numărul total de cuante, el este proporțional cu energia totală de vibrație a moleculelor, E; numărul m este proporțional cu E_c, energia critică minimă necesară pentru a avea loc disocierea. Astfel, probabilitatea ca un anumit grad de libertate să aibă energia critică E_c poate fi scrisă:

$$N_m/N_j = ((E - E_c)/E)^{s-1}$$

Viteza de disociere a moleculei este proporțională cu această probabilitate, iar constanta de viteză este:

$$k = k'((E - E_c)/E)^{s-1},$$

unde k' este o constantă. Deoarece E poate avea orice valoare de la E_c la infinit, constanta de viteză poate fi mediată folosind *distribuția* Boltzmann pentru toate valorile lui E de la E_c la infinit.

Integrala este evaluată grafic pentru anumite valori ale lui s și E_c. Rezultatele sînt în concordanță cu experiența, dacă se folosesc valori pentru s comparabile cu numărul gradelor de libertate de vibrație al moleculei.

Astfel se observă că pentru reacțiile monomoleculare, ca și pentru altele, este necesar ca molecula să posede o energie critică minimă pentru ca reacția să aibă loc.

Teoria lui Slater consideră că oscilatorii armonici, specifici vibrațiilor de-a lungul legăturilor chimice, au frecvențe diferite (nu mai acceptă „curgerea liberă" a energiei între diferitele grade de libertate ca în teoria *RRK*). Rezultatul este:

$$k_1 = \nu(1 - E_c/E)^{n'-1},$$

unde $\bar{\nu}$ este o medie ponderală a frecvențelor moleculei, iar $n' = 2s - 1$. Se observă că constanta k' din teoria *RRK* este aici explicitată din $\bar{\nu}$.

Ambele teorii dau valoarea constantei de viteză la presiuni mari. Pentru presiuni joase, *teoria lui* Slater permite trecerea la o lege bimoleculară, explicînd acest fapt prin scăderea energiei de activare odată cu scăderea presiunii.

Aplicarea teoriei complexului activat la reacții monomoleculare ia în considerare faptul că proprietățile complexului activat sînt apropiate de cele ale moleculei inițiale. Se schimbă mult numai funcția de partiție de vibrație și într-o măsură mai mică cea de rotație, deoarece variază puțin distanțele interatomice. Funcțiile de partiție de translație se reduc în ecuația de viteză, deoarece masele sînt aceleași în starea fundamentală și de complex activat.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ\neq}}{Z^{\circ}_A} e^{-\Delta E_0/RT} =$$

$$= \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq}}{I_x I_y I_z}\right)^{1/2} \frac{\prod_{i=1}^{i=3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/k_B T})}{\prod_{i=1}^{i=3n-7} (1 - e^{-h\nu_i^{\neq}/k_B T})} \cdot e^{-\Delta E_0/RT}$$

$I_x I_y I_z$ și $I_x^{\neq}, I_y^{\neq}$ și $I_z^{\neq}$ sînt momentele principale de inerție ale moleculelor în starea inițială și activată, ν_i și $\nu_i^{\neq}$ sînt frecvențele de vibrație în stare inițială și respectiv activată.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru simplificare: $(I_x I_y I_z)^{1/2} \approx (I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq})^{1/2}$. Într-un caz limită la temperaturi mari $h\nu_i \ll k_B T$ și $h\nu_i^{\neq} \ll k_B T$, iar

$$(1 - e^{-h\nu/k_B T}) \approx h\nu/k_B T, \text{ se obține:}$$

$$k \approx \chi \nu \, e^{-\Delta E_0/RT},$$

unde ν este frecvența de vibrație a legăturii care se rupe și este de ordinul $10^{12} - 10^{13}$ s^{-1}. Concordanța cu experiența este bună pentru un număr mare de reacții.

În celălalt caz limită (la temperaturi mici) cînd $h\nu_i \gg k_B T$ și $h\nu_i^{\neq} \gg k_B T$, deoarece $(1 - e^{-h\nu/k_B T}) \approx 1$ se obține:

$$k = \chi k_B T/h \cdot e^{-\Delta E_0/RT}.$$

Pentru temperaturi cuprinse între 300 și 1 000 K, raportul $k_B T/h$ este de $6{,}6 \cdot 10^{12}$ s^{-1} și $2{,}1 \cdot 10^{13}$ s^{-1}, ceea ce este în concordanță cu experiența.

Teoria complexului activat explică satisfăcător pentru majoritatea reacțiilor monomoleculare valoarea experimentală a factorului preexponențial A.

Comportarea reacțiilor monomoleculare poate fi interpretată și cu ajutorul ec. (26.19):

$$k = \chi k_B T/h \, e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-E/RT}$$

Deoarece la reacțiile monomoleculare de tipul $A \leftrightarrows A^* \rightarrow$ Produși se poate presupune că structurile reactantului și complexului activat sînt asemănătoare, urmează ca $\Delta S^{\neq} \sim 0$ și factorul preexponențial $A \sim k_B T/h$.

Există și abateri de la ordinul de mărime $10^{12} - 10^{13}$ pentru A cînd formarea complecșilor activați se realizează cu entropie crescută sau scăzută față de entropia substanțelor inițiale.

26.5. REACȚII TRIMOLECULARE ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Pentru a se realiza un act elementar trimolecular este necesară *o ciocnire triplă*. Ciocnirile strict simultane a trei particule au o probabilitate foarte mică. Aceasta este rațiunea pentru care se consideră reacțiile trimoleculare ca procese complexe, formate din două etape bimoleculare.

În principiu se pot deosebi următoarele tipuri de reacții trimoleculare în fază gazoasă și anume:

— *reacțiile cu participarea moleculei* NO:

$$2NO + X_2 \longrightarrow 2NOX,$$

unde X_2 poate fi O_2, Cl_2, Br_2, H_2.

— *reacțiile de recombinare a particulelor active* (atomi sau radicali liberi):

$$R_1 + R_2 + M \longrightarrow R_1R_2 + M$$
$$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$$
$$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M \quad \text{etc.},$$

unde molecula M are rolul de a prelua energia eliberată la combinarea radicalilor pentru formarea moleculei R_1R_2. Cu cît molecula M are mai mulți atomi cu atît are posibilitatea să preia energia, deoarece crește numărul gradelor de libertate de vibrație. Acest fapt a fost dovedit experimental, arătîndu-se că pentru reacția: $I + I + M \rightarrow I_2 + M$. Constanta vitezei de reacție crește cu creșterea numărului de atomi din molecula M.

Scanned with OKEN Scanner

Experiența arată că o *caracteristică a reacțiilor trimoleculare este coeficientul lor de temperatură negativ.* Constanta de viteză scade cu creșterea temperaturii (v. fig. 26.2, *a*), de exemplu la reacția dintre oxid de azot și oxigen.

Pentru reacțiile trimoleculare la care participă oxidul de azot s-au formulat o serie de ipoteze pentru a explica această comportare. În general se admite formarea unui produs intermediar cu viață scurtă, care se ciocnește cu a treia moleculă conducînd la produsul de reacție. În legătură cu natura produsului intermediar au existat diferite formulări, iar cercetări recente au arătat că oxidul de azot poate coexista cu forma sa dimeră (în cantitate mică) după schema:

$$2NO \rightleftharpoons (NO)_2$$

Căldura de formare a dimerului este — 8 kcal/mol.

Admițînd desfășurarea procesului trimolecular în etapa binară cu preechilibru, se poate scrie:

$$2NO \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (NO)_2$$

$$(NO_2) + X_2 \xrightarrow{k_3} 2NOX$$

$$d[(NO)_2]/dt = k_1[NO]^2 - k_2[(NO)_2] = 0; \qquad k_1/k_2 = K; \qquad [(NO)_2] = K[NO]^2$$

$$d[NOX]/dt = k_3[X_2]\,[(NO)_2] = k_3K[NO]^2\,[X_2].$$

Această ecuație arată că procesul de formare a NOX este realizat printr-o reacție de ordin trei, în care constanta globală este dată de produsul k_3K, adică produsul dintre constanta de viteză a etapei lente în care are loc reacția dintre dimer și X_2 și constanta de echilibru K pentru formarea dimerului.

După T r a u t z, la creșterea temperaturii, echilibrul este deplasat în sensul disocierii dimerului, ceea ce duce la scăderea vitezei odată cu ridicarea temperaturii prin micșorarea concentrației $(NO)_2$.

Aceasta duce la dependența anormală dintre constanta de viteză și temperatură, ceea ce face ca energia de activare aparentă a reacțiilor trimoleculare cu preechilibru, să fie mică sau chiar negativă. Datele experimentale verifică această concluzie, așa cum se observă din tabelul 26.4. [39].

T a b e l u l 26.4

Reacții trimoleculare

Reacția	lg A, (l^2 mol^{-2} s^{-1})	E *activare*, kcal/mol
$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	3,02	— 1,1
$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$	3,66	3,7
$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M$ [M = A_r]	9,40	— 1,5
$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ [M = O_2]	7,78	— 0,6

Aplicarea teoriei complexului activat la reacțiile trimoleculare duce la relația:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ\neq}}{Z^{\circ}_A Z^{\circ}_B Z^{\circ}_C} e^{-\Delta E_0/RT}. \qquad (26.23)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dificultatea în aplicarea acestei teorii constă în lipsa datelor referitoare la compoziția și configurația stării de tranziție. Se admite în general că formarea complexului activat se realizează din cele trei molecule, care participă la reacție conform ecuației stoechiometrice. Pentru reacția discutată mai sus, s-a presupus o structură dreptunghiulară a complexului, deci fiind hexaatomic va avea $3 \times 6 - 7 = 11$ grade de libertate de vibrație, trei grade de libertate de rotație și trei de translație, plus coordonata de reacție.

O ... O
⋮ ⋮
N N
‖ ‖
O O

Deci considerînd reacția: $2NO + X_2 \rightleftharpoons ON\,XX\,NO \longrightarrow 2NOX$

$$Z^{\circ\neq} = \underbrace{\frac{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}}{h^3}}_{\text{Translație}} \underbrace{\frac{8\pi^2(8\pi^3 I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq})^{1/2}\,(k_B T)^{3/2}}{\sigma^{\neq} h^3}}_{\text{Rotație}} \underbrace{\prod_{i=1}^{11}\left[1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\neq}}{k_B T}}\right]^{-1}}_{\text{Vibrație}},$$

unde: μ este masa redusă; $I_x^{\neq}$, $I_y^{\neq}$, $I_z^{\neq}$ — momente principale de inerție; σ — factorul de simetrie; $\nu_i^{\neq}$ — frecvențele de vibrație; indicele $\neq$ se referă la complexul activat.

Pentru $\chi = 1$.

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\circ\neq}}{Z_A^{\circ} Z_B^{\circ} Z_C^{\circ}} e^{-\Delta E_0/RT} =$$

$$= \frac{\dfrac{k_B T}{h} \dfrac{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}}{h^3} \dfrac{8\pi^2(8\pi^3 I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq})^{1/2}}{\sigma^{\neq} h^3} \prod_{i=1}^{11}[1 - e^{-h\nu_i^{\neq}/k_B T}]^{-1}}{\prod_{i=1}^{3} \dfrac{(2\pi m_i k_B T)^{3/2}}{h^3} \prod_{i=1}^{3} \dfrac{8\pi^2 I_i k_B T}{\sigma_i h^2} \prod_{i=1}^{3}[1 - e^{-h\nu_i/k_B T}]^{-1} \cdot e^{-\Delta E_0/RT}},$$

mărimile m_i, I_i, σ_i, ν_i se referă la starea inițială.

Dacă în această ecuație se grupează mărimile ce nu depind de temperatură într-un termen notat G, atunci:

$$k = G \frac{1}{T^{7/2}} \frac{\prod_{i=1}^{11}[1 - e^{-h\nu_i^{\neq}/k_B T}]^{-1}}{\prod_{i=1}^{3}[1 - e^{-h\nu_i/k_B T}]^{-1}} e^{-\Delta E_0/RT}. \qquad (26.24)$$

Logaritmînd:

$$\ln k = \ln G - \frac{7}{2} \ln T + \ln \prod_{i=1}^{3}[1 - e^{-h\nu_i/k_B T}] - \ln \prod_{i=1}^{11}[1 - e^{-h\nu_i^{\neq}/k_B T}] - \Delta E_0/RT$$

Din ultimele două ecuații rezultă că *viteza unei reacții trimoleculare trebuie să scadă mult cu creșterea temperaturii, constanta de viteză fiind invers proporțională cu* $T^{7/2}$ (cu condiția ca energia de activare să fie finită și pozitivă). Astfel, teoria complexului activat dă o explicație calitativă a dependenței obținută experimental a constantei de viteză de temperatură.

Făcîndu-se unele aproximări în teoria complexului activat se poate obține energia de activare o valoare foarte apropiată de zero. Cu aceasta s-au calculat constante de viteză pentru reacția $2NO + O_2$, care sînt în bun acord cu datele experimentale.

Concordanța satisfăcătoare cu datele experimentale a rezultatelor obținute în teoria complexului activat arată că interpretarea reacțiilor elementare de ordinul trei se poate face bazat pe ipoteza unui echilibru între complex și moleculele reactante. Structura complexului activat rămîne o problemă deschisă în studiul vitezei de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 27

CINETICA FORMALĂ A REACȚIILOR COMPUSE

Un sistem determinat poate evolua de la o stare inițială la o stare finală prin intermediul mai multor reacții chimice.

În timp ce la reacții simple este suficientă o singură concentrație pentru a descrie evoluția cinetică a reacției (deci și ordinul de reacție și constanta de viteză) în cazul *reacțiilor compuse* numărul necunoscutelor este mai mare. Astfel *apar mai multe ordine de reacție și mai multe constante de viteză,* fiind necesară cunoașterea *variației în timp a concentrației mai multor componenți* ai sistemului.

În această categorie se enumeră *reacțiile: opuse, paralele* și *succesive* și unele combinații ale lor, cum sînt *reacțiile cu preechilibru.* În cele ce urmează ne vom limita la cîteva cazuri mai simple.

27.1. REACȚII OPUSE

Reacțiile opuse sau *antagoniste* se caracterizează prin faptul că produșii reacționează între ei pentru a reface substanțele inițiale. Considerînd schema simplă a unei reacții opuse de tipul:

$$R \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} P$$

se notează prin $\vec{k}$ constanta vitezei de *reacție directă,* iar $\overleftarrow{k}$ constanta de viteză a *reacției inverse.*

Viteza globală de reacție v este definită prin diferența celor două viteze:

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k}C_R - \overleftarrow{k}C_P \tag{27.1}$$

La echilibru ambele viteze, directă și inversă, sînt egale, deci viteza globală este nulă. Astfel pentru $v = 0$, $\vec{k}(C_R)_e = \overleftarrow{k}(C_P)_e$. Se notează cu indicele e concentrațiile de echilibru ale participanților la reacție.

Constanta de echilibru K este definită cinetic prin raportul constantelor de viteză ale reacțiilor directă și inversă:

$$K = \frac{(C_R)_e}{(C_P)_e} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}. \tag{27.2}$$

O consecință importantă a relației: $K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$ (v. § 12.13) este redată de *principiul microreversibilității:* într-o reacție reversibilă ai cărei doi membri reprezintă reacții susceptibile de a se efectua în una sau mai multe etape, drumul urmat de reacția directă este acela pe care îl va urma în sens opus reacția inversă. Rezultă, în cazul unui catalizator, că dacă acesta favorizează reacția directă de echilibru, va favoriza în mod egal și reacția inversă. În caz contrar, (dacă nu ar exista acest principiu al microreversibilității), utilizînd succesiv catalizatori de activități complementare, s-ar putea realiza un perpetuum mobile de speța II, contrar principiului II al termodinamicii.

Mai trebuie menționat că, la calcularea vitezei reacției directe și inverse se consideră *principiul independenței diferitelor reacții,* care au loc în sistem.

Scanned with OKEN Scanner

Acest principiu se formulează astfel: dacă în sistem se petrec concomitent mai multe reacții, viteza fiecăreia din ele este direct proporțională cu concentrațiile reactanților și independentă de alte reacții.

Variația totală a concentrației unei substanțe este suma tuturor acestor variații independente. Principiul independenței diferitelor reacții a fost verificat experimental, aplicîndu-se atît la reacțiile opuse cît și la cele paralele și consecutive.

Reacțiile *opuse* pot fi opuse *de ordin 1, opuse de ordin 2, opuse mixte de ordin 1 și 2* etc.

27.1.1. REACȚII OPUSE DE ORDIN 1

Sistemul de *reacții opuse de ordinul 1* poate fi schematizat astfel:

$$R \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} P.$$

Ordinele parțiale de reacție sînt egale cu 1.

Dacă inițial există în sistem o singură substanță R cu concentrația a, iar concentrația produsului $b = 0$ atunci:

$$\vec{v} = \vec{k}(a - x); \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}x,$$

iar

$$v = \vec{k}(a - x) - \overleftarrow{k}\,x, \tag{27.3}$$

la echilibru: $v = 0$ $(\vec{v} = \overleftarrow{v})$.

La echilibru concentrațiile reactantului și produsului ating valoarea lor de echilibru și se notează cu indicele e.

Deci:

$$\vec{k}(a - x_e) = \overleftarrow{k}x_e; \quad \vec{k} = \overleftarrow{k}(a - x_e)/x_e. \tag{27.4}$$

Înlocuind ec. (27.4) în (27.3) se obține:

$$v = \frac{\vec{k}}{x_e}[(a - x)\,x_e - (a - x_e)\,x] = \frac{\vec{k}a}{x_e}(x_e - x). \tag{27.5}$$

La integrare se obține:

$$\frac{\vec{k}a}{x_e}t = \ln\frac{x_e}{x_e - x}. \tag{27.6}$$

Ecuația cinetică dă valoarea lui $\vec{k}$ în funcție de a și x_e.

Știind că la echilibru: $\vec{k}(a - x_e) = \overleftarrow{k}x_e$ atunci $\vec{k}a/x_e = \vec{k} + \overleftarrow{k}$ și se obține:

$$(\vec{k} + \overleftarrow{k})t = \ln\frac{x_e}{x_e - x}. \tag{27.7}$$

Această ecuație este formal analoagă cu ecuația cinetică pentru o reacție ireversibilă de ordin 1; x_e înlocuind pe a și $\vec{k} + \overleftarrow{k}$ înlocuind pe k.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 27.1. este ilustrată variația vitezei de reacție în funcție de conversie pentru o reacție de ordinul 1. Atît viteza reacției directe cît și a celei inverse variază liniar în funcție de conversie.

Se poate exprima x_e în funcție de constanta de echilibru. Astfel, din ec. (27.4):

$$x_e = \frac{\vec{k}a}{\vec{k} + \overleftarrow{k}}$$

și deoarece: $\vec{k}/\overleftarrow{k} = K$, atunci:

$$x_e = Ka/(K + 1). \qquad (27.8)$$

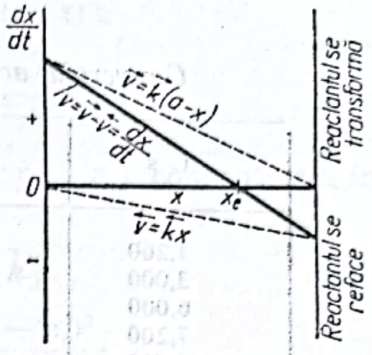


Fig. 27.1. Viteza de transformare în cazul *reacțiilor opuse de ordinul 1.*

Timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, este:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\vec{k} + \overleftarrow{k}} \ln \frac{x_e}{x_e - \frac{a}{2}}. \qquad (27.9)$$

Din (27.9) și (27.8) se obține:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\vec{k}\left(1 + \frac{1}{K}\right)} \ln \frac{2K}{K - 1}. \qquad (27.10)$$

Dacă la începutul reacției ($t = 0$), produsul era prezent în sistemul reacțional cu o concentrație b, atunci:

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = \vec{k}(a - x) - \overleftarrow{k}(b + x), \qquad (27.11)$$

iar concentrația de echilibru: $x_e = (\vec{k}a - \overleftarrow{k}b)/(\vec{k} + \overleftarrow{k})$ sau

$$x_e = (Ka - b)/(K + 1). \qquad (27.12)$$

Exemple de reacții opuse de ordin 1 sînt reacțiile de *transpoziții și izomerizări;* mutarotația glucozei, enolizarea acetilacetatului de etil:

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH{-}COOC_2H_5,$$

lactonizarea acidului γ-hidroxibutiric:

$$CH_2OH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O{-}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-{-}C{=}O \end{matrix} + H_2O$$

izomerizarea stilbenului:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CH \\ \| \\ C_6H_5{-}CH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} C_6H_5{-}CH \\ \| \\ HC{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

transformarea: *d*-Mentonă ⇌ *l*-Mentonă etc.

Aplicarea ecuației (27.7) poate fi ilustrată de datele referitcare la conversia acidului γ-hidroxibutiric în lactona sa, concentrația inițială a lactonei fiind zero. La echilibru $x_e = 13{,}28$ și valorile $\vec{k} + \overleftarrow{k}$ la diferiți timpi au fost calculate și redate în tabelul 27.1.

Tabelul 27.1

Conversia acidului γ-hidroxibutiric în lactona sa

t, s	x	$x_e - x$	$(\vec{k} + \overleftarrow{k})\ 10^{-4}s^{-1}$
1,260	2,41	10,87	1,59
3,000	4,96	8,32	1,56
6,000	8,11	5,17	1,58
7,200	8,90	4,38	1,56
9,600	10,35	2,93	1,58
13,200	11,55	1,73	1,55

Constanța valorilor din ultima coloană indică respectarea legii cinetice. Deoarece $\vec{k}/\overleftarrow{k}$ poate fi calculat din valorile a și $x_e(\vec{k}/\overleftarrow{k} = K = x_e/(a - x_e))$, se pot calcula și constantele de viteză individuale, $\vec{k}$ și $\overleftarrow{k}$.

27.1.2. REACȚII OPUSE DE ORDIN 2

Acest echilibru poate fi simbolizat în forma:

$$R_1 + R_2 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} P_1 + P_2$$

Pentru cazul simplu cînd reactanții se găsesc cu concentrațiile inițiale a egale, iar concentrațiile inițiale ale produșilor b sînt nule, considerînd ordinele parțiale egale cu 1, viteza este:

$v = dx/dt = \vec{k}(a - x)^2 - \overleftarrow{k}x^2$ introducînd compoziția la echilibru

$$v = \frac{\vec{k}}{x_e^2}[(a - x)^2 x_e^2 - (a - x_e)^2 x^2] \qquad (27.13)$$

sau

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\vec{k}a(2x_e - a)}{x_e^2}(x_e - x)\left(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x\right). \qquad (27.14)$$

Integrînd se obține:

$$\vec{k}t = \frac{x_e}{2a(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x_e)}. \qquad (27.15)$$

Exemple de reacții opuse de ordin 2:

reacția de esterificare: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2O + CH_3COOC_2H_5$

reacția de disociere a acidului iodhidric: $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

reacția dintre acid sulfuric și dietil sulfat:

$$H_2SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 \rightleftharpoons 2C_2H_5SO_4H$$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

27.1.3. REACȚII OPUSE DE ORDIN 1 ȘI 2

Echilibrul poate fi redat sub forma: $R_1 + R_2 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} P_1$

R_1 și R_2 au concentrația inițială egală cu a, iar P_1 are concentrația inițială $b = 0$. Atunci:

$$v = dx/dt = \vec{k}(a - x)^2 - \overleftarrow{k}\, x. \qquad (27.16)$$

La echilibru: $\vec{k}(a - x_e)^2 = \overleftarrow{k}\, x_e$; deci $\overleftarrow{k} = \vec{k}\,\dfrac{(a - x_e)^2}{x_e}$.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\vec{k}}{x_e}[(a - x)^2 x_e - (a - x_e)^2 x] = \vec{k}(x_e - x)\left(\frac{a^2}{x_e} - x\right). \qquad (27.17)$$

Prin integrare se obține:

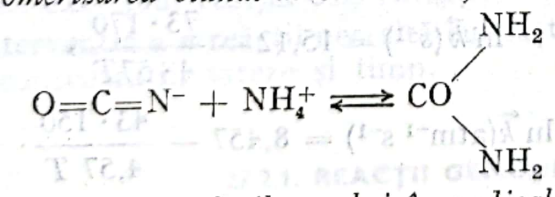
$$\vec{k}t = x_e/(a^2 - x_e^2)\ \ln [x_e(a^2 - x_e x)/a^2(x_e - x)]. \qquad (27.18)$$

Figura 27.2. se referă la o reacție de tipul: $R_1 \rightleftharpoons P_1 + P_2$, dehidrogenarea etanului [76]. $C_2H_6 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} C_2H_4 + H_2$ la 700°C pentru care s-a obținut $\vec{k} = 4{,}7 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$ și $\overleftarrow{k} = 5{,}7 \cdot 10^{-2}$ atm^{-1} s^{-1}.

Se observă că *viteza reacției directe (de ordinul 1) variază liniar* pe cînd *viteza reacției inverse (de ordinul 2) variază parabolic cu conversia x* (fig. 27.2). Cazurile considerate pentru reacțiile opuse permit stabilirea unei *relații între cinetica fenomenului de un ordin oarecare și constanta de echilibru a sistemului*. În principiu se poate deci deduce valoarea constantei de echilibru cunoscînd ordinul reacțiilor opuse și constantele lor de viteză. Trebuie însă să subliniem că această relație este valabilă riguros la echilibru. Deci, trebuie să ne asigurăm urmărind reacția pînă aproape de echilibru că ordinul și constanta se mențin, căci dacă ordinul este variabil avem de-a face cu reacții complexe (v. § 27.4).

Alte exemple de reacții opuse mixte de ordin 2 și 1 sînt:

izomerizarea cianat-ureii în soluție:



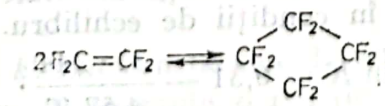
disocierea hexafeniletanului în radicali:

$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3\dot{C}$$

disocierea bromului în fază gazoasă:

$$Br_2 \rightleftharpoons 2Br$$

dimerizarea perfluoretilenei în fază gazoasă (300—450°C)



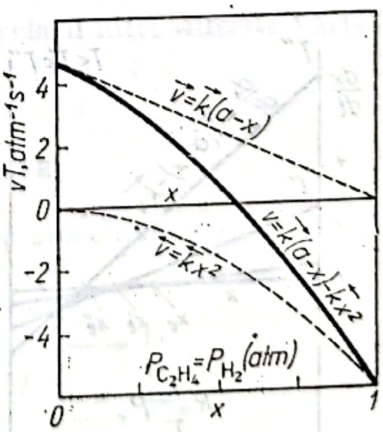


Fig. 27.2. Variația vitezei de reacție cu conversia, pentru reacție opusă de ordin 1 și 2 (ex. pentru dehidrogenarea etanului.)

27.1.4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REACȚIILOR OPUSE

Cunoscînd valorile constantei de viteză la diferite temperaturi, se poate determina energia de activare a fiecărei reacții opuse. În prealabil trebuie să ne asigurăm că modificarea temperaturii nu afectează tipul reacției. Deoarece relația ce există între constantele de viteză și K este generală, trebuie să existe, de asemenea, un raport între variațiile lor cu temperatura.

Influența temperaturii asupra constantei de echilibru este dată de ecuația lui Van't Hoff, ec. (12.41):

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta^r H_T^0}{RT^2}, \quad \text{dar } K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}, \quad \text{deci:}$$

$$\frac{\mathrm{d} \ln \vec{k}}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d} \ln \overleftarrow{k}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^r H_T^0}{RT^2}. \tag{27.19}$$

Fiecare termen din membrul stîng al ec. (27.19) poate fi exprimat prin *relația lui* Arrhenius (vezi ec. 26.1):

$$\mathrm{d} \ln \vec{k}/\mathrm{d}T = \vec{E}/RT^2; \qquad \mathrm{d} \ln \overleftarrow{k}/\mathrm{d}T = \overleftarrow{E}/RT^2.$$

Se vede că valoarea căldurii de reacție este diferența între energiile de activare:

$$\vec{E} - \overleftarrow{E} = \Delta^r H_T^0. \tag{27.20}$$

Pe baza acestei relații se poate determina energia de activare a reacției mai ușor accesibile și se obține valoarea energiei de activare a reacției opuse folosind căldura de reacție. Deoarece energiile de activare sînt diferite, temperatura va influența diferit asupra vitezei reacțiilor ce constituie echilibrul, așa cum se observă și din figura 27.3.

La descompunerea termică a etanului, $C_2H_6 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} C_2H_4 + H_2$, dehidrogenarea (reacție endotermă) depinde mai mult de temperatură decît hidrogenarea (exotermă), după cum reiese din următoarele ecuații stabilite experimental [126]

$$\ln \vec{k}(s^{-1}) = 15{,}12 - \frac{73 \cdot 170}{4 \cdot 57T},$$

$$\ln \overleftarrow{k}(\mathrm{atm}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}) = 8{,}457 - \frac{43 \cdot 150}{4{,}57\ T}.$$

Din aceste ecuații se obține pentru constanta de echilibru:

$$\ln K = \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = 6{,}66 - \frac{30\,020}{4{,}57\ T},$$

ecuație care corespunde foarte bine cu cea determinată pe baza analizei experimentale a sistemului reactant în condiții de echilibru.

$$\ln K = 6{,}31 - \frac{31 \cdot 244}{4{,}57\ T}.$$

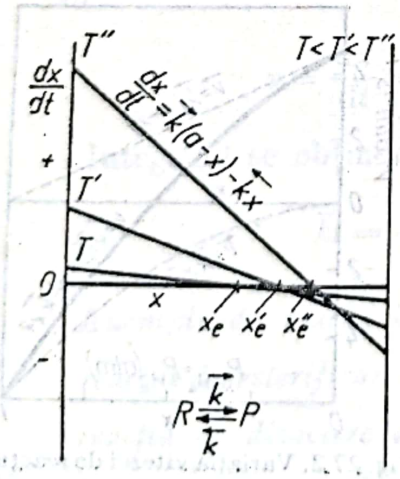


Fig. 27.3. Variația vitezei de reacție cu temperatura, la reacții opuse de ordin 1.

Temperatura exercită deci o dublă influență asupra reacțiilor opuse. O creștere de T *acționează favorabil asupra vitezei de reacție,* dar *afectează conversia de echilibru* (favorabil sau nefavorabil) după *cum procesul este endoterm sau exoterm* (v. fig. 27.3). Deoarece energia de activare a reacției endoterme este mai mare decît a celei exoterme, viteza reacției endoterme este mai mult influențată de temperatură decît a celei exoterme.

27.2. REACȚII PARALELE IREVERSIBILE

În multe sisteme chimice au loc simultan mai multe *reacții paralele:* din aceeași substanță inițială se obțin produși diferiți.

Acest lucru se întîmplă frecvent în chimia organică în reacțiile moleculelor polifuncționale. Consecința acestui fapt este pe de o parte scăderea considerabilă a randamentului de reacție (pentru produsul dorit), pe de altă parte apar probleme de separare a produșilor, deoarece proprietățile fizico-chimice ale compușilor obținuți sînt asemănătoare (de exemplu, izomerii 1,2,3 ... α,β ... ... *o,m,p* etc.). Din punct de vedere practic este importantă alegerea condițiilor de desfășurare a reacției (catalizator, temperatură etc.) astfel încît reacția dorită să devină preponderentă față de reacțiile secundare, nedorite.

Cînd *reactanții sînt aceiași, reacțiile* se numesc *gemene* sau *jumelate.*

$$\begin{array}{l} A \longrightarrow D \\ A \longrightarrow F \end{array} \quad \text{sau} \quad \begin{array}{l} A + B \longrightarrow D \\ A + B \longrightarrow F \end{array}$$

Cînd *nu toți reactanții sînt comuni,* se va stabili o concurență între reactanții necomuni, iar reacțiile se numesc *concurente sau competitive:*

$$\begin{array}{l} A + B \longrightarrow D \\ A + C \longrightarrow F \end{array} \quad \text{sau} \quad \begin{array}{l} A + A \longrightarrow D \\ A + C \longrightarrow F \end{array}$$

Pentru precizarea alurii unui fenomen determinat de o reacție simplă (la o temperatură dată) este suficientă în principiu o relație între două variabile, de exemplu: relația concentrație-timp.

Intervenția a n reacții necesită cunoașterea a n relații între diferite variabile, concentrații, viteze și timp.

27.2.1. REACȚII GEMENE (JUMELATE)

În cazul unui reactant unic sau a unui amestec stoechiometric, *reacțiile gemene* pot fi simbolizate:

$$\begin{array}{l} A \\ (a-x) \\ A \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{n\,k} D \\ \quad\; y \quad (I) \\ \xrightarrow{n'\,k'} F \end{array} \quad \text{sau} \quad \begin{array}{l} A + B \\ (a-x)\;\; (b-x) \\ A + B \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{n\,k} D \\ \quad\; y \quad (II), \\ \xrightarrow{n'\,k'} F \end{array}$$

unde: k și k' sînt constantele de viteză, iar n' și n — ordinele de reacție.

Să luăm ca exemplu o reacție care decurge după schema (I).

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de transformare a reactantului este suma vitezelor reacțiilor gemene:

$$-\mathrm{d}(a-x)/\mathrm{d}t = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k(a-x)^n + k'(a-x)^{n'}. \qquad (27.21)$$

Viteza de formare a produșilor este:

$$\mathrm{d}y/\mathrm{d}t = k(a-x)^n, \qquad (27.22)$$

$$\mathrm{d}z/\mathrm{d}t = k'(a-x)^{n'}. \qquad (27.23)$$

Fracțiunea de reactant transformat în orice moment în produs se redă prin:

$$\frac{\mathrm{d}y/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t} = \mathrm{d}y/\mathrm{d}x = \frac{k(a-x)^n}{k(a-x)^n + k'(a-x)^{n'}}, \qquad (27.24)$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{k}{k + k'(a-x)^{(n'-n)}}, \qquad (27.25)$$

cînd: $n = n'$, atunci: $\dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \dfrac{k}{k+k'}$, iar $\dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z} = \dfrac{k}{k'}$.

Produșii fiind formați în orice moment în raportul dat de constantele lor de viteză, cantitățile formate după un timp oarecare se află în aceeași proporție. Aceasta arată că *fracțiunea dintr-un anumit produs este constantă, deci independentă de durata reacției.*

În aceste cazuri *randamentul într-un produs dorit nu poate fi mărit prin prelungirea timpului de reacție sau modificarea concentrației, ci prin acțiunea unor catalizatori specifici.*

Exemple de reacții paralele: reacții de substituție la nucleul aromatic, clorurarea catalitică a toluenului (cu urme de iod), obținîndu-se *orto*-$ClC_6H_4CH_3$ și *para*-$ClC_6H_4CH_3$, reacții de nitrare, reacția dintre fenol și acid azotic, obținîndu-se *orto-* și *para*-nitrofenol, *reacții de adiție la duble legături* ale HCl etc.

Cînd $n \neq n'$, ordinul reacțiilor nu este același, atunci fracțiunea dintr-un anumit produs depinde de durata reacției, relația (27.25) este integrabilă pentru orice valoare a ordinelor, dar funcția ce rezultă este mai complexă.

Dacă: $n = 1$ și $n' = 2$ ecuația (27.25) devine:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{k}{k + k'(a-x)} \text{ sau: } \mathrm{d}y = \frac{k}{k'}\frac{\mathrm{d}x}{(k/k') + (a-x)}, \text{ care integrată dă:}$$

$$y = \frac{k}{k'} \ln \frac{(k/k') + a}{(k/k') + (a-x)}. \qquad (27.26)$$

Dacă: $n = 1$ și $n' = 3$, ecuația (27.25) devine:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{k}{k + k'(a-x)^2}. \qquad (27.27)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentarea grafică a curbelor cinetice ale reacțiilor paralele A $\xrightarrow{k}$ D și A $\xrightarrow{k'}$ F de ordinul 1 ($n = n' = 1$) cînd concentrația inițială a lui A la $t = 0$ este a, iar a lui D și F este zero este redată în figura 27.4.

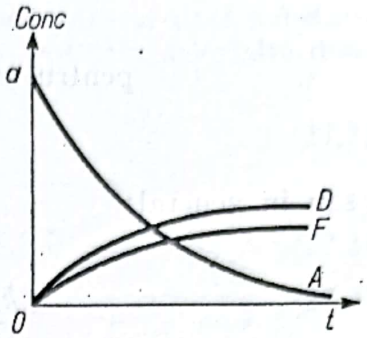


Fig. 27.4. Curbele cinetice în cazul reacțiilor paralele de ordin 1; A — reactant; D și F — produși.

Se admite $k > k'$.

Stoechiometria în acest caz particular duce la:

$$a = x + y + z.$$

27.2.2. REACȚII CONCURENTE (COMPETITIVE)

Unele concluzii folosite în analiza cinetică a reacțiilor gemene pot fi aplicate în cazul a două *reacții concurente* ce se desfășoară după schema:

$$\underset{(a-x)}{A} + \underset{(b-y)}{B} \xrightarrow{n,\,m,\,k} \underset{y}{D} \quad (I)$$

$$\underset{(a-x)}{A} + \underset{(c-z)}{C} \xrightarrow{n',m',k'} \underset{z}{F} \quad (II)$$

Reactanții A,B,C au concentrațiile inițiale a,b,c. Reacția I are constanta k, ordinul n în raport cu A și ordinul m în raport cu B. Reacția II are constanta k', ordinul n' în raport cu A și ordinul m' în raport cu C.

Vitezele de formare ale produșilor sînt:

$$\frac{dy}{dt} = k(a-x)^n\,(b-y)^m, \tag{27.28}$$

$$\frac{dz}{dt} = k'(a-x)^{n'}\,(c-z)^{m'}. \tag{27.29}$$

Raportul vitezelor reacțiilor concurente dă gradul de avansare a celor două reacții concurente:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'}(a-x)^{n-n'}\,\frac{(b-y)^m}{(c-z)^{m'}}. \tag{27.30}$$

Ecuația (27.30) se simplifică pentru $n = n'$ (adică reacțiile sînt de același ordin în raport cu A); se pot separa variabilele și fiecare membru al ecuației se integrează separat.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{k'}\,\frac{(b-y)^m}{(c-z)^{m'}}, \tag{27.31}$$

pentru $m = m' = 1$: $\ln\dfrac{b}{b-y} = \dfrac{k}{k'}\ln\dfrac{c}{c-z}$ sau:

$$\frac{k}{k'} = \frac{\ln\dfrac{b}{b-y}}{\ln\dfrac{c}{c-z}}, \tag{27.32}$$

pentru $m = 1$ și $m' = 2$: $$\frac{k}{k'} = \frac{\ln \dfrac{b}{b-y}}{\dfrac{1}{c+z} - \dfrac{1}{c}}, \qquad (27.33)$$

sau în general:

$$\frac{k}{k'} = \frac{\dfrac{1}{m-1}\left[\dfrac{1}{(b-y)^{m-1}} - \dfrac{1}{b^{m-1}}\right]}{\dfrac{1}{m'-1}\left[\dfrac{1}{(c-z)^{m'-1}} - \dfrac{1}{c^{m'-1}}\right]}. \qquad (27.34)$$

Se observă că *reacțiile concurente pot degenera în reacții paralele sau independente*, după cum unul sau altul din reactanți se află în exces. Astfel:

— dacă: $b \gg a$ și $c \gg a$, deci concentrațiile lui B și C rămîn practic constante, $\dfrac{dy}{dz} = \dfrac{k\,b^m}{k'c^{m'}}$; $\dfrac{dy}{dz} = \dfrac{k_1}{k_1'}$,

relație asemănătoare cu aceea a reacțiilor gemene:

dacă $a \gg b$ și $a \gg c$, deci concentrația lui A rămîne practic constantă, atunci:

$$\frac{dy}{dt} = kb(a-x)^n = k_1(a-x)^n,$$

$$\frac{dz}{dt} = k'c(a-x)^{n'} = k_1'(a-x)^{n'}$$

transformîndu-se în reacții practic independente.

De menționat că în cazul reacțiilor paralele, fie ele gemene sau concurente, *cinetica globală este determinată de reacția mai rapidă*, ceea ce rezultă din relația (27.21), dacă se neglijează unul din termenii membrului doi al ecuației.

27.3. REACȚII SUCCESIVE

Există sisteme în care *reacțiile se desfășoară succesiv (sau consecutiv)*.

Studiul acestor reacții este important din punct de vedere practic pentru *precizarea vitezei de formare a produsului final*, dar și pentru *obținerea cu randament maxim a unui intermediar* al reacției.

Cel mai simplu caz de reacții consecutive este:

$$\underset{(a-x)}{A} \xrightarrow{k_1} \underset{y}{B} \xrightarrow{k_2} \underset{z}{C}$$

în care fiecare etapă este ireversibilă de ordin 1.

La timpul $t = 0$, concentrația lui A este a, iar a substanțelor B și C este zero. La timpul t, concentrația lui A este $(a - x)$, iar a lui B și C sînt y, respectiv, z. Astfel: $x = y + z$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă că se poate în principiu determina concentrația unei substanțe fie direct, fie prin diferență, dacă se cunoaște concentrația celorlalte două. Relația care leagă cele trei viteze este:

$$dx/dt = dy/dt + dz/dt. \tag{27.35}$$

Ecuațiile cinetice ale reacțiilor sînt:

$$dx/dt = k_1(a - x), \tag{27.36}$$

$$dy/dt = k_1(a - x) - k_2y, \tag{27.37}$$

$$dz/dt = k_2y. \tag{27.38}$$

Integrînd ecuația (27.36), se obține: $(a - x) = ae^{-k_1t}$

Înlocuind în ecuația (27.37), se obține:

$$dy/dt + k_2y = k_1ae^{-k_1t}; \tag{27.39}$$

aceasta este o ecuație diferențială neomogenă de gradul întîi ce are ca soluție o funcție de forma generală:

$$y = \alpha e^{-k_1t} + \beta e^{-k_2t}. \tag{27.40}$$

α și β sînt constante care se pot determina astfel:

$$dy/dt = -k_1\alpha e^{-k_1t} - k_2\beta e^{-k_2t}. \tag{27.41}$$

Introducînd ec. (27.41) și (27.40) în (27.39), se obține:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2 - k_1}a, \tag{27.42}$$

care înlocuită în (27.40) dă:

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1}ae^{-k_1t} + \beta e^{-k_2t}. \tag{27.43}$$

Din condițiile inițiale $t = 0$, $y = 0$, se obține:

$$\beta = \frac{k_1}{k_1 - k_2}a. \tag{27.44}$$

Astfel, concentrația intermediarului, y, este dată de relația:

$$y = a\left[\frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_1 - k_2}e^{-k_2t}\right]. \tag{27.45}$$

Valoarea lui z se poate obține din egalitatea:

$$z = x - y$$

Deci:

$$Z = a\left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t}\right]. \tag{27.46}$$

Scanned with OKEN Scanner

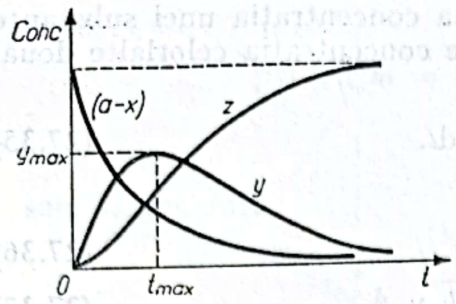


Fig. 27.5. Curbele cinetice la reacții succesive: cazul a două reacții succesive de ordin 1.

În figura 27.5 sînt reprezentate concentrațiile $(a - x)$, y și z în funcție de timp.

Se observă cum concentrația substanței intermediare crește la început, atinge o valoare maximă și apoi scade. Valoarea timpului maxim, t_{max}, se obține din condiția:

$$\frac{dy}{dt} = a\,\frac{k_1}{k_2 - k_1}\,(k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0 \text{ deci,}$$

$$k_1 e^{-k_1 t_{max}} = k_2 e^{-k_2 t_{max}}.$$

Logaritmînd și rezolvînd în raport cu t_{max}, rezultă:

$$t_{max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}. \qquad (27.47)$$

Notînd $k_2/k_1 = r$, se obține:

$$t_{max} = \frac{\ln r}{(r - 1)k_1}. \qquad (27.48)$$

Aceasta înseamnă că *timpul necesar ca intermediarul să ajungă la concentrația maximă depinde numai de constantele de viteză ale reacțiilor* (adică de natura reactanților), *nu și de concentrații.*

Înlocuind pe t_{max} în expresia lui, y se obține *concentrația maximă a intermcdiarului:*

$$y_{max} = \frac{a}{1 - r}\left(e^{-r\frac{\ln r}{r-1}} - e^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right). \qquad (27.49)$$

Se observă că valoarea concentrației maxime a intermediarului B nu depinde de valorile absolute ale constantelor de viteză ale celor două reacții, ci numai de raportul lor. Cu cît k_1 va fi mai mare și k_2 mai mic, cu atît concentrația intermediarului la t_{max} va fi mai mare. Produsul de reacție nu se pune în evidență un timp oarecare, numit *perioadă de inducție.*

Curba de formare a produsului C are un punct de inflexiune care coincide în timp cu timpul de acumulare maximă a lui B.

Analizînd ecuația cinetică integrală $Z = f(t)$, ec. (27.46), se vede că în două cazuri limită, ea se reduce la două expresii simple:

— pentru $k_1 \gg k_2$, $Z = a(1 - e^{-k_2 t})$, iar

— pentru $k_1 \ll k_2$, $Z = a(1 - e^{-k_1 t})$.

În primul caz, cinetica globală coincide cu aceea a reacției a doua, iar în al doilea caz, ea este redată de cinetica primei reacții. Concluzia aceasta se poate generaliza pentru un șir mare de reacții, nefiind limitată în ce privește ordinul reacțiilor.

Deci, cinetica globală în procesele succesive este determinată de etapa cea mai lentă. Prin aceasta se simplifică mult tratarea cinetică a reacțiilor succesive, cînd una din etape este mult mai lentă decît celelalte.

Dacă vitezele diferitelor etape sînt comparabile atunci tratarea matematică este mai dificilă și în general ecuațiile cinetice nu mai sînt integrabile

Scanned with OKEN Scanner

analitic. De aceea se folosesc metode de calcul numeric, folosindu-se mașinile de calcul pentru obținerea constantelor de viteză și a ordinelor de reacție.

O caracteristică a reacțiilor succesive este *valoarea maximă a concentrației intermediarului, la un anumit timp*. Cînd concentrația trece prin maxim, viteza de reacție a intermediarului este nulă. În acest fel se realizează (pe intervale de timp cu atît mai mari cu cît maximul se aplatizează mai mult) o concentrație aproximativ staționară a intermediarului.

Conform ecuației cinetice (27.37): $dy/dt = 0$ pentru maxim, deci: $k_1(a - x) = k_2 y$, astfel că:

$$y_{max} = (k_1/k_2)\,(a - x)_{max}. \tag{27.50}$$

Dacă se ia în considerare dependența de temperatură a constantelor de viteză, conform *legii lui* Arrhenius, ecuația de mai sus devine:

$$y_{max} = \frac{A_1\, e^{-E_1/RT}}{A_2\, e^{-E_2/RT}}\,(a - x)_{max} \tag{27.51}$$

Deoarece s-au considerat reacții succesive de ordinul 1, se poate admite că factorii preexponențiali sînt aproximativ egali, $A_1 \simeq A_2$ deci:

$$y_{max} \simeq e^{-(E_1 - E_2)/RT}\,(a - x)_{max}, \tag{27.52}$$

această relație arată că concentrația maximă a intermediarului depinde în primul rînd de diferența dintre energiile de activare caracteristice celor două procese succesive.

Dacă intermediarul este mai reactiv decît reactantul, atunci $E_1 > E_2$. Diferența $(E_1 - E_2)$ va fi cu atît mai mare cu cît intermediarul este mai reactiv.

În acest caz, diferența $E_1 - E_2 > 0$. Deci, dacă se urmărește *obținerea unei concentrații mai mari în intermediar, trebuie mărită temperatura de reacție.*

Exemple de reacții succesive: reacțiile de *dezintegrare radioactivă:* reacția de dehidrogenare a acetonei.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow CH_2{=}C{=}O + CH_4;$$

$$\underset{\text{Cetenă}}{H_2C{=}C{=}O} \longrightarrow 1/2C_2H_4 + CO$$

Reacția de hidroliză a diacetatului de glicol:

$$\begin{matrix} CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}OH \\ | \\ CH_2{-}O{-}COCH_3 \end{matrix} + CH_3{-}COOH$$

$$\begin{matrix} CH_3{-}OH \\ | \\ CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}OH \\ | \\ CH_3{-}OH \end{matrix} + CH_3COOH$$

(este o reacție de ordin 2 și catalizată de ioni H^+, dar de fapt există o degenerescență la ordin 1, căci H_2O este în exces, și concentrația HCl catalizator rămîne constantă (0,01 N);

Reacția de cracare termică a hidrocarburilor: hidrocarburile cu masă moleculară mare se transformă în hidrocarburi cu masă moleculară din ce în ce mai mică pînă la hidrocarburi sărace în H și cocs.

Scanned with OKEN Scanner

27.4. REACȚII COMPLEXE SUCCESIV-OPUSE

Există și *categoria reacțiilor complexe*, ce rezultă în general prin suprapunerea proceselor compuse: *succesive și paralele, succesive și opuse, paralele și opuse* etc.

O altă categorie de reacții complexe este cea a reacțiilor *succesiv-opuse*.

În cele ce urmează ne vom ocupa de două tipuri reprezentative:

Reacțiile cu preechilibru, de exemplu, după schema (v. § 26.5)

$$2A \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2$$

$$A_2 + X_2 \xrightarrow[Lent]{k_3} 2AX$$

au ecuația vitezei:

$$\frac{d[AX]}{dt} = k_3 K[A]^2[X_2] = k'[A]^2[X_2], \tag{27.53}$$

unde: $k' = k_3K$, produsul dintre constanta de viteză a etapei lente și constanta de echilibru pentru formarea dimerului.

O altă categorie de *reacții complexe implică echilibrul în etapa a 2—a*, avînd formalismul cinetic astfel:

$$\underset{(a-x)}{A} \xrightarrow{k_1} \underset{y}{B} \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{z}{C},$$

respectiv, o *reacție (lentă) urmată de un echilibru*. Diferența între o reacție succesivă de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$ și reacția de mai sus constă în faptul că intervine echilibrul: $B \rightleftharpoons C$.

Deci, concentrația lui A netransformat la un moment dat este (v. ec. 25.11)

$$(a - x) = ae^{-k_1 t}, \tag{27.54}$$

iar *viteza de formare* a lui C este:

$$d[C]/dt = dz/dt = k_2[B] - k_3[C]. \tag{27.55}$$

Deoarece în orice moment: $x = y + z$,

atunci: $dz/dt = k_2(x - z) - k_3 z = k_2 x - (k_2 + k_3)\, z.$ (27.56)

Înlocuind pe x din ec. 27.54, se obține:

$$dz/dt + (k_2 + k_3)\, z = k_2 a(1 - e^{-k_1 t}), \tag{27.57}$$

relație care este integrabilă.

Fără a duce calculele pînă la capăt, se observă că reacția este terminată cînd $[A] = 0$, iar B și C sînt în prezență în concentrațiile de echilibru. Pentru $t = \infty$

$$\frac{[C]_e}{[B]_e} = K = \frac{k_2}{k_3} = \frac{c_e}{b_e}. \tag{27.58}$$

Scanned with OKEN Scanner

În figura 27.6. sînt redate pentru comparație curbele ce dau evoluția sistemului studiat (curbe continue) și a sistemului de reacții succesive ireversibile $A \rightarrow B \rightarrow C$ (curbe punctate).

Ecuațiile integrate ale vitezelor pentru sisteme cinetice mai complicate au fost rezolvate și literatura de specialitate le menționează.

În multe cazuri, totuși, neputîndu-se obține soluții analitic, s-au aplicat diferite procedee, cum sînt: *metoda stării quasi-staționare sau metode numerice de calcul.*

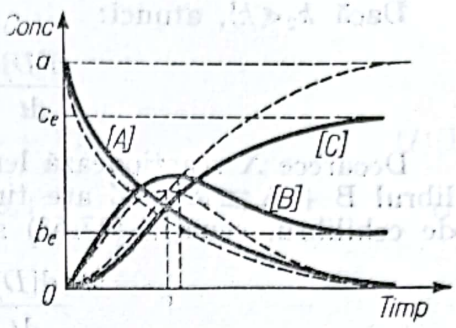


Fig. 27.6. Curbele concentrație-timp la reacții complexe; — reacțiile $A \rightarrow B \rightleftarrows C$; ... reacțiile $A \rightarrow B \rightarrow C$.

27.5. METODA STĂRII QUASI-STAȚIONARE

Metoda quasi-staționară se bazează pe ideea că *substanțele intermediare avînd o reactivitate foarte mare nu se pot acumula în sistem în cantități măsurabile în comparație cu reactanții și produșii.* Concentrația acestor intermediari este deci mică și aproximativ constantă în timp. Astfel rezultă:

$$\frac{d[X]}{dt} \cong 0. \qquad (27.59)$$

Scriind *ecuația vitezei* în conformitate cu schema de reacție propusă pentru fiecare intermediar și egalînd fiecare viteză cu zero, se obține un sistem de ecuații prin rezolvarea căruia rezultă concentrațiile intermediarilor în funcție de concentrațiile substanțelor inițiale. Înlocuind aceste valori cu ecuația vitezei, se ajunge la o formă ușor de verificat experimental, deoarece conține numai concentrații măsurabile.

De exemplu: $B + A \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + Z$ (*I*) și (*I'*)

$X + A \xrightarrow[k_2]{k_1'} D + Z'$ (*II*)

Aplicînd metoda stării quasi-staționare:

$$d[X]/dt = k_1[A]\,[B] - k_1'[X]\,[Z] - k_2\,[X]\,[A] = 0, \qquad (27.60)$$

de unde:

$$[X] = \frac{k_1[A]\,[B]}{k_2[A] + k_1'[Z]}. \qquad (27.61)$$

Deoarece se poate caracteriza sistemul de reacție prin viteza de apariție a lui D, se poate scrie:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2\,[X]\,[A] = \frac{k_1 k_2\,[A]^2\,[B]}{k_2[A] + k_1'[Z]}. \qquad (27.62)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă $k_2 \ll k_1'$, atunci:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_1'} \frac{[A]^2[B]}{[Z]} . \qquad (27.63)$$

Deoarece X reacționează lent în raport cu viteza de formare a sa, echilibrul $B + A \rightleftarrows X + Z$ are timp să se realizeze, iar $k_1/k_1' = K$, constanta de echilibru, ecuația (27.63) se poate deci scrie și sub forma:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 K \frac{[A]^2[B]}{[Z]} . \qquad (27.64)$$

În cazul cînd formarea lui X nu este însoțită de aceea a produsului Z, termenii în $[Z]$ sînt 1.

Cînd viteza are la numitor $[Z]$, acesta are rol de inhibitor (căci creșterea lui $[Z]$ produce o scădere a lui [X] prin deplasarea echilibrului), în afară de cazul cînd $k_2 \gg k_1'$.

Este necesar să se sublinieze deosebirea între starea staționară care se obține în sisteme reactante deschise (v. § 25.8), cînd X ajunge la o concentrație constantă a reactanților și produșilor și metoda quasi-staționară. Aceasta din urmă se poate aplica și la sistemele închise și indică realizarea unor concentrații quasi-constante a intermediarilor cu reactivitate foarte mare.

Metoda quasi-staționară se poate aplica la aproape toate reacțiile catalitice omogene (v. § 31.1.), *la unele reacții în lanț* (v. § 28.), precum și la alte *reacții în care intervin produși intermediari foarte reactivi.*

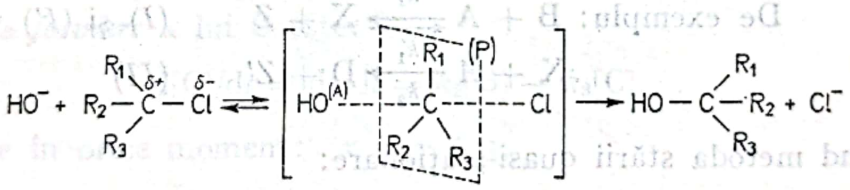
Dăm mai jos un exemplu de aplicare *a metodei quasi-staționare la hidroliza derivaților organici halogenați*, reacție tipică de *substituție nucleofilă SN*.

Stoechiometria reacției este reprezentată prin ecuația:

$$R{-}Cl + OH^- \longrightarrow R{-}OH + Cl^-$$

După natura radicalului R (primar, secundar sau terțiar), ordinul de reacție este diferit: de exemplu, de ordin 2 pentru R primar și de ordin 1, pentru R terțiar.

La *mecanismul SN 2*, forma generală a schemei de reacție este:



Plecînd de la cele două molecule, reactantul OH^- nucleofil și substratul R—Cl, se realizează o stare de tranziție, respectiv, complexul activat X* (din paranteză), mecanismul fiind bimolecular *SN* 2.

Legea vitezei corespunde în general la o reacție de *ordin* 2, descrisă de ecuația cinetică (25.23).

Acest mecanism este bine verificat pentru halogenuri la carbon primar, cum este CH_3—Cl.

Dacă reactantul ce acționează asupra substratului R—Cl este solventul însuși, luat în exces (hidroliza prin H—OH, solvoliză în cazul general), mecanismul rămîne bimolecular, dar suferă degenerescență de la ordin 2 la ordin 1.

La *mecanismul SN 1*:

Reacția are loc în trei etape (*I*), (*I'*) și (*II*):

$$R{-}Cl \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + Cl^- \qquad (I)(I')$$

$$R^+ + OH^- \xrightarrow{k_2} ROH \qquad (II)$$

Viteza reacției opuse (*I*) (*I'*) este:

$$v = -\frac{d[RCl]}{dt} = k_1 RCl] - k_1'[R^+]\,[Cl^-]. \qquad (27.65)$$

Aplicînd metoda stării quasi-staționare:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RCl] - k_1'[R^+][Cl^-] - k_2[R^+]\,[OH^-] = 0. \qquad (27.66)$$

Scăzînd ecuația (27.66) din (27.65) se obține *viteza de reacție:*

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_2[R^+]\,[OH^-]. \qquad (27.67)$$

Din (27.66), valoarea lui $[R^+]$ este:

$$[R^+] = \frac{k_1[RCl]}{k_1'[Cl^-] + k_2[OH^-]}, \qquad (27.68)$$

care se introduce în (27.67), obținîndu-se:

$$v = \frac{k_1 k_2[RCl]\,[OH^-]}{k_1'[Cl^-] + k_2[OH^-]}. \qquad (27.69)$$

Dacă $k_2 \gg k_1'$; $v = k_1[RCl]$; molecularitatea reactantului nucleofil OH^- nu intervine în expresia vitezei v, reacția este de *ordin 1*, prima etapă care formează ionul R^+ carbanion fiind determinantă. Aceasta corespunde hidrolizei unei halogenuri cu carbon terțiar (de ex. clorura *t*-butil). Dacă $k_2 \ll k_1'$:

$$v = \frac{k_1 k_2\,[RCl]\,[OH^-]}{k_1'\,[Cl^-]}. \qquad (27.70)$$

Pentru o halogenură la carbon secundar (de ex. clorura de *s*-propil), intervin cele două mecanisme *SN 2* și *SN 1* și apar două reacții paralele. Importanța mecanismului *SN 1* crește cu molaritatea apei, solvent polar ce facilitează etapele de ionizare (*I*) și (*I'*).

Studiul cinetic nu este suficient, în cazul general, pentru a elucida mecanismul probabil al reacției. Trebuie să se facă apel la alte criterii; se poate, de exemplu, interpreta trecerea de la *SN2* la *SN1* pentru hidroliza cloruri-lor la carbon primar, secundar apoi terțiar, prin împiedicare sterică: aprop-ierea reactantului OH^- și formarea complexului activat * X, devenind din ce în ce mai dificilă pe măsură ce complexitatea substituenților R_1R_2 și R_3 crește.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 28

REACȚII ÎN LANȚ

28.1. MECANISMUL REACȚIILOR CHIMICE ÎNLĂNȚUITE

Reacțiile chimice care se desfășoară printr-o *succesiune de acte elementare* (sau secvențe) se numesc *reacții prin stadii* (etape) și sînt cunoscute sub numele de *reacții în secvență deschisă*. Cînd o astfel de succesiune a reacției este terminată, toate substanțele intermediare ce intervin în desfășurare au dispărut și bilanțul procesului este acela al unei ecuații stoechiometrice, așa cum s-a observat din exemplele precedente în care au intervenit intermediari.

O altă categorie de *reacții chimice* este aceea în care, *unul din intermediarii importanți* (în general atomi sau radicali) *se pot regenera într-o etapă tranzitorie* și intră din nou în reacție.

Produsul final va rezulta astfel dintr-o *suită de acte elementare ce se repetă ciclic*, aceste reacții se numesc *reacții în secvență închisă* sau *reacții în lanț*.

O serie de reacții importante cum sînt *oxidările cu oxigen molecular, clorurările și bromurările mai multor compuși*, anumite *reacții de descompunere termică*, reacții de *polimerizare*, constitue exemple de reacții în lanț.

Acestea prezintă o *viteză de reacție superioară aceleia* care este *prevăzută de teoria ciocnirilor* sau de *teoria complexului activat*. Se admite că după actul primar care le declanșează urmează o serie, adesea foarte lungă, de cicluri identice, în care reactanții sînt transformați în produși și care multiplică efectul actului inițial.

Diversele etape elementare în mecanismul în lanț se grupează în stadii bine definite; se distinge *etapa de inițiere*, adică producerea formei active, *etapa de propagare*, adică intervenția acestei forme active într-o suită de ciclur care îl regenerează de fiecare dată și final, *etapa de terminare sau de rupere* adică dezactivarea sau neutralizarea formei active.

Un exemplu tipic de reacție în lanț este *sinteza acidului clorhidric sub influența luminii*.

Schema acestei reacții, propusă de Nernst, este următoarea:

$$\left.\begin{array}{ll} 1.\ Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl & \textit{Inițierea} \\ 2.\ Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H & \\ 3.\ H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl & \textit{Propagarea} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{ll} 4.\ 2Cl + A \longrightarrow Cl_2 + A & \\ 5.\ 2H + A \longrightarrow H_2 + A & \textit{Întreruperea} \end{array}\right\}$$

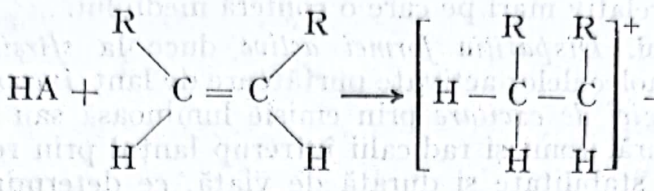
unde A este suprafața specifică (raportată la unitatea de volum) a vasului de reacție.

Chiar pentru această reacție pot exista și alte mecanisme de inițiere (de exemplu inițiere termică) și de întrerupere (de exemplu prin ciocniri trimoleculare) de cît cele propuse de Nernst.

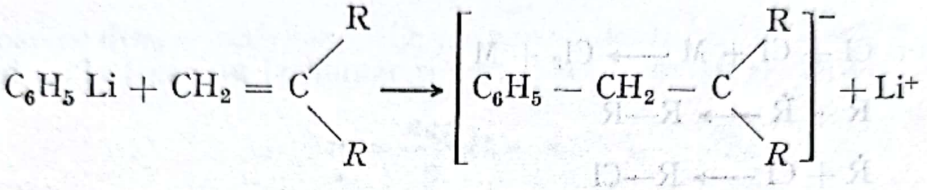
Inițierea. *Formele active* în reacțiile în lanț sînt de tipuri foarte diverse: *molecule active, atomi sau radicali, ioni, radicali ionizați, complecși catalitici*. Producerea radicalilor și atomilor se poate realiza sub acțiunea luminii sau

Scanned with OKEN Scanner

a razelor corpusculare, a temperaturii (în general asupra moleculelor ce au o legătură slabă: peroxizi, derivați azoici, etc.). Ionii joacă un rol de inițiatori ai lanțului (în particular în polimerizări). În unele cazuri se produce un *ion carbonium*, prin acțiunea unui acid HA asupra unei olefine:



alteori, apare un *carbanion* (acțiunea metalelor alcaline și a combinațiilor lor aril sau alchil):



Viteza de inițiere va avea expresii foarte diferite.

În cazul acțiunii luminii:

$$M + h\nu \longrightarrow M^*; \quad v_i = k_i f(I),$$

viteza de inițiere v_i va fi proporțională (în general) cu intensitatea luminoasă, I.

La activarea termică, cu ajutorul unui inițiator, viteza va avea expresii diferite; pentru moleculele de complexitate mare ce se descompun în fază lichidă, va fi de ordin 1 în raport cu inițiatorul:

$$v_i = k_i[In].$$

În cataliză, va fi în principiu de ordin 1 în raport cu catalizatorul C și cu reactantul:

$$v_i = k_i \quad [C]\ [M].$$

Propagarea lanțului. *Propagarea lanțului* se efectuează *printr-o serie de cicluri constituite* ele însele *din reacții unice sau prin suită de reacții elementare.* De exemplu, *în reacțiile de clorurare* ciclul se compune din două etape și valența liberă este purtată alternativ de atomul de clor și de un radical organic:

$$Cl + RH \longrightarrow \dot{R} + HCl$$

$$\dot{R} + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl$$

În cazul oxidării hidrocarburilor activate de acidul bromhidric, se disting în ciclu trei etape și trei forme active:

$$Br + RH \longrightarrow HBr + \dot{R}$$

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow RO_2$$

$$RO_2 + HBr \longrightarrow RO_2H + Br$$

Ciclurile se diferențiază nu numai prin numărul de etape și de forme active, dar și prin natura acestora: radicali sau atomi (ca mai sus), forme ionice (în polimerizare catalitică) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Solvenţii vor exercita o influenţă asupra etapei de propagare prin efectele diverse pe care le pot avea. De exemplu, acidul acetic are efect inhibitor în clorurare, deoarece dă complecşi cu clorul, care sînt mai puţin reactivi, sau din contră acidul acetic favorizează anumite oxidări, ca urmare a constantei dielectrice relativ mari pe care o conferă mediului.

Ruperea lanţului. *Dispariţia formei active* duce la *sfîrşitul propagării lanţului.* În cazul moleculelor activate purtătoare de lanţ, *întreruperea* se face prin *pierderea energiei de excitare* prin emisie luminoasă sau prin disiparea sub formă de căldură. Ionii şi radicalii întrerup lanţul prin reacţie (ceea ce explică o oarecare stabilitate şi durată de viaţă, ce determină importanţa lor în reacţiile în lanţ). Ruperea poate proveni din neutralizarea reciprocă a formelor radicalice de aceeaşi sau de specii diferite într-o ciocnire dublă sau triplă:

$$Cl + Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M$$

$$\dot{R} + \dot{R} \longrightarrow R—R$$

$$\dot{R} + Cl \longrightarrow R—Cl$$

$$(R—CH—CH_2—R)^+ + A^- \longrightarrow HA + R—CH=CH—R$$

Uneori peretele poate avea rol de partener în ciocnire pentru recombinarea speciilor active. Solventul poate uneori să exercite acest efect prin aşa-numitul transfer de lanţ.

Reacţiile cu secvenţă închisă pot fi de două feluri:

— *reacţii în lanţ:* în care centrul activ este un component reactant, deci dispare odată cu terminarea reacţiei;

— *reacţii catalitice:* în care centrul activ este diferit de substanţele reactante şi de aceea se regăseşte nealterat la sfîrşitul reacţiei.

Reacţiile în lanţ la rîndul lor pot fi de două tipuri:

— *lanţuri drepte:* cînd numărul centrelor active consumate într-o etapă elementară este egal cu numărul centrelor active produse în acea etapă; de exemplu:

$$\boxed{H} + Br \longrightarrow \boxed{Br} + HBr$$

— *lanţuri ramificate:* cînd numărul centrelor active produse într-o etapă depăşeşte numărul celor consumate în etapa respectivă:

$$\boxed{O} + H_2 \longrightarrow \boxed{OH} + \boxed{H}$$

În aceste exemple, centrele active au fost încadrate.

28.1.1. LUNGIMEA LANŢULUI. VITEZA DE REACŢIE

Teoria generală a reacţiilor în lanţ a fost elaborată de Semenov, iar în cele ce urmează se va face o expunere succintă a acestei teorii [104].

Să ne referim mai întîi la reacţiile cu lanţuri drepte şi să tratăm cazul cînd iniţiatorul de centri activi (de exemplu iradierea luminoasă) este prezent tot timpul şi asigură apariţia a n_0 centrii activi (atomi liberi sau radicali) pe secundă în tot volumul vasului de reacţie. Să notăm cu τ viaţa medie a centrului activ. După τ secunde, centrul activ dispare (prin recombinare

Scanned with OKEN Scanner

etc.) sau propagă reacția dînd naștere unui nou centru activ. Să notăm cu α *probabilitatea de prelungire a lanțului* și cu β cea de *întrerupere a* lanțului. Desigur $\alpha + \beta = 1$.

Dacă la un timp t se găsesc în vasul de reacție n centri activi, atunci viteza de creștere a numărului de centrii activi este:

$$dn/dt = n_0 - n\beta/\tau. \tag{28.1}$$

Pentru a stabili dependența lui n în funcție de timp se integrează relația (28.1):

$$\int_0^n \frac{dn}{n_0 - n\beta/\tau} = \int_0^t dt. \tag{28.2}$$

Deoarece $d(n_0 - n\beta/\tau) = -(\beta/\tau)\, dn$ se obține $\ln (n_0/(n_0 - n\beta/\tau)) = (\beta/\tau)\, t$. Trecînd de la logaritm la număr și regrupînd termenii se obține:

$$n = \frac{n_0\tau}{\beta}(1 - e^{-\beta t/\tau}). \tag{28.3}$$

Dependența $n = f(t)$ este reprezentată în figura 28.1.

La $t \to \infty$ apare *starea staționară*. Cînd $n_{st} = n_0\tau/\beta$. În starea staționară viteza de reacție este:

$$v_{st} = n_{st}/\tau = n_0/\beta = n_0 L, \tag{28.4}$$

unde L reprezintă *lungimea lanțului:*

$$L = 1/\beta = 1/(1 - \alpha). \tag{28.5}$$

Cînd $\alpha = 0$, $L = 1$, lanțul are un singur termen, adică reacția nu este înlănțuită, iar cînd $\alpha = 1$ viteza de reacție devine infinită.

În cazul reacțiilor cu lanț ramificat fiecare centru activ, care ia parte la reacție dă naștere la unul, doi, trei sau mai mulți noi centri activi așa cum este ilustrat în figura 28.2., unde cu P s-a notat multiplicarea centrului activ.

Dacă ρ este probabilitatea de ramificare, atunci în locul ecuației (28.1) vom avea:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n\beta}{\tau} + \frac{n\rho}{\tau} = n_0 - \frac{n}{\tau}(\beta - \rho). \tag{28.6}$$

Deoarece ecuațiile diferențiale (28.1) și (28.6) sînt similare, prin integrare se va obține:

$$n = \frac{n_0\tau}{\beta - \rho}[1 - e^{-(t/\tau)(\beta-\rho)}]. \tag{28.7}$$

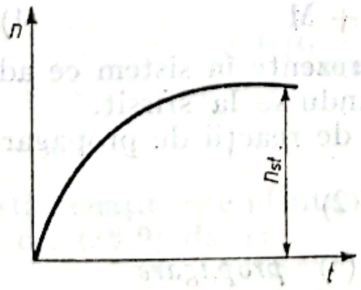


Fig. 28.1. Dependența $n = f(t)$.

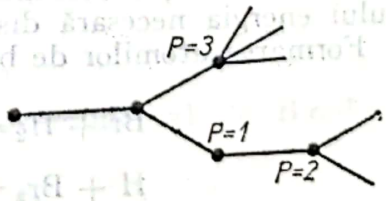


Fig. 28.2. Diagrama procesului de ramificare în lanț.

Scanned with OKEN Scanner

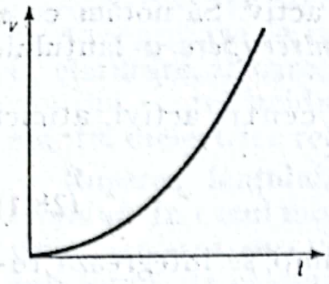


Fig. 28.3. Dependența vitezei de reacție (numărului de centri activi) de timp.

Să analizăm ecuația (28.7) pentru două cazuri semnificative, cînd $\beta > \rho$ și cînd $\beta < \rho$.

În primul caz se stabilește un regim staționar cu viteza:

$$v_{st} = n_0/(\beta - \rho), \qquad (28.8)$$

la fel ca pentru reacțiile cu lanțuri drepte; acesta este *cazul reacțiilor cu ramificație rară*, cînd multiplicarea $P = 1$ este predominantă și probabilitatea de întrerupere β este relativ mare.

Pentru a discuta cel de-al doilea caz ($\rho > \beta$) este mai avantajos să scrim ecuația (28.7) sub forma:

$$n = \frac{n_0}{\rho - \beta}[e^{(t/\tau)(\rho-\beta)} - 1]. \qquad (28.7,a)$$

Se observă că la $t \to \infty$ $n \to \infty$, adică numărul centrilor activi crește după o lege exponențială ca în figura 28.3. nerealizînd starea staționară.

Acesta este cazul reacțiilor explozive cu lanț ramificat. Trebuie remarcat că în expresia lui ρ intră și *coeficientul de multiplicare* $(P-1)$.

Deci, demonstrația de mai sus este riguros exactă numai cînd $P - 1 = 1$, ceea ce după S e m e n o v este *cazul multor reacții cu lanț ramificat* [104].

Cînd multiplicarea medie $P > 2$ este posibil ca $(\alpha + \rho) > 1$ și condiția de normare la unitate a probabilităților nu mai este respectată. Și în acest caz alura curbelor $v = f(t)$ este asemănătcare cu cea din figura 28.3, dar tratarea teoretică este mai complicată și poate fi urmărită în manualele de specialitate [50, 88].

28.2. REACȚII CU LANȚURI DREPTE

28.2.1. FORMAREA ACIDULUI BROMHIDRIC DIN ELEMENTE

Această reacție a fost studiată de B o d e n s t e i n (1906) stabilind pe cale experimentală expresia vitezei de formare a HBr.

$$d[HBr]/dt = k[H_2][Br_2]^{1/2}/\left(1 + k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right), \qquad (28.9)$$

k' este o constantă independentă de temperatură egală cu 1/10. Energia de activare a reacției a fost găsită de 40,2 kcal. Interpretarea rezultatelor obținute de B o d e n s t e i n s-a dat mai tîrziu.

Se admite că etapa de inițiere se realizează prin proces termic în reacție bimoleculară:

$$Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Br + M \qquad (1)\ \textit{inițiere}$$

M are semnificația unei molecule oarecare prezente în sistem ce aduce bromului energia necesară disocierii, ea regăsindu-se la sfîrșit.

Formarea atomilor de brom este urmată de reacții de propagare:

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad (2)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad (3)\ \textit{propagare}$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \qquad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de întrerupere a lanțului:

$$2Br + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M \quad (5)\ \textit{întrerupere}$$

În această etapă, M servește la captarea energiei de recombinare. Conform acestui mecanism viteza de formare a HBr este dată de relația:

$$d[HBr]/dt = k_2[Br]\,[H_2] + k_3[H]\,[Br_2] - k_4[H]\,[HBr]. \qquad (28.10)$$

Pentru calcularea vitezei de reacție trebuie cunoscut [H] și [Br] care se poate obține aplicînd metoda stării quasi-staționare, deci:

$$d[Br]/dt = 0 \quad \text{și} \quad d[H]/dt = 0;$$

$$d[Br]/dt = 2k_1[Br_2]\,[M] - k_2[Br]\,[H_2] + k_3[H]\,[Br_2] + k_4[H]\,[HBr] - 2\,k_5[Br]^2[M] = 0; \qquad (28.11)$$

$$d[H]/dt = k_2[Br]\,[H_2] - k_3[H]\,[Br_2] - k_4\,[H]\,[HBr] = 0. \qquad (28.12)$$

Scăzînd ec. (28.12) din (28.10) se obține:

$$d[HBr]/dt = 2k_3[H]\,[Br_2]. \qquad (28.13)$$

Adunînd relațiile (28.11) cu (28.12) se obține:

$$k_1[Br_2] = k_5[Br]^2,$$

de unde:

$$[Br] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\,[Br_2]^{1/2}. \qquad (28.14)$$

Înlocuind [Br] în ecuația (28.12) se obține [H]:

$$[H] = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}. \qquad (28.15)$$

Înlocuind (28.15) în ecuația de formare a acidului bromhidric (28.13) se obține:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2\,k_3\,\frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}\,[Br_2]. \qquad (28.16)$$

Împărțind numărătorul și numitorul cu $k_3[Br_2]$ se obține relația finală:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad (28.17)$$

Această ecuație este identică cu aceea găsită experimental de Bodenstein ec. (28.9) dacă:

$$k = 2\,k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \quad \text{și} \quad k' = \frac{k_4}{k_3}.$$

Se remarcă un ordin 3/2 în raport cu concentrațiile inițiale, iar acidul format are rol de inhibitor, concentrația lui aflîndu-se la numitorul raportului.

Se pune problema: *care sînt considerentele ce îndreptățesc alegerea unui asemenea mecanism cu etapele* (*1*), (*2*), (*3*), (*4*) și (*5*), deoarece mai există și alte etape ce se pot imagina. În general acestea sînt *considerente de ordin energetic sau de probabilitate*, ele conducînd la eliminarea unora din ele. Reacțiile ce se reține pentru desfășurarea mecanismului trebuie să țină cont și de *principiul celei mai mici modificări de structură și să țină cont de datele experimentale*.

1) Nu se poate admite un mecanism bimolecular de tipul $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ pentru că experiența arată un ordin fracționar.

2) Reacția de inițiere a fost considerată reacția de disociere a Br_2 și nu s-a admis reacția de disociere a H_2 după reacția: $H_2 + M \rightarrow 2H + M$, care este mai endotermă: 103,4 kcal față de 46,1 kcal la disocierea moleculelor de brom.

3) Pentru procesul de întrerupere a lanțului s-a admis schema:

$$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M,$$

în timp ce etapele de tipul:

$$H + Br + M \longrightarrow HBr + M,$$

$$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$$

nu sînt admise, deoarece atomii de hidrogen sînt captați de preferință de reacția (3): $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (3), ce este exotermă avînd $\Delta^r H = -41{,}2$ kcal.

4) Eliminarea reacției $HBr + M \rightarrow H + Br + M$ se face datorită aceluiași raționament; reacția este endotermă, $\Delta^r H = +87{,}3$ kcal.

5) Intervenția reacției (4): $HBr + H \rightarrow H_2 + Br$ este de prevăzut, deoarece experiența arată că HBr încetinește reacția, în timp ce reacția: $HBr + Br \rightarrow Br_2 + H$ care este endotermă ($\Delta^r H = 41{,}2$ kcal) este puțin probabilă.

De menționat că reacția de inițiere se poate realiza și prin proces fotochimic $Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br$.

Atomii formați inițiază lanțuri de reacție, formînd HBr. Concentrația [Br] obținută fotochimic este mult mai mare decît aceea obținută prin simplul echilibru termic.

Experiența a arătat că la sinteza fotochimică, viteza de reacție este diferită de ecuația obținută în cazul inițierii termice.

28.2.2. COMPARAREA ECUAȚIILOR CINETICE DE FORMARE A HIDRACIZILOR

Comparînd reacțiile de formare a hidracizilor (HBr și HI) se înțelege de ce HI se produce printr-un mecanism simplu bimolecular și nu prin reacție în lanț. Pentru reacția:

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H; \quad E_{act} = 17{,}6 \text{ kcal}; \quad \Delta^r H = 16{,}4 \text{ kcal},$$

energia de activare este suficient de mare, iar reacția este endotermă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul iodului, aceeași reacție are $\Delta^r H = 33$ kcal, iar $E_{act} \sim 18{,}6$ kcal (mai mare cu circa 1 kcal decît precedenta). Din această cauză, cu toate că la aceeași temperatură, disocierea termică a iodului se realizează mai ușor decît în cazul bromului, atomii de iod nu pot iniția reacția cu o viteză care să poată concura viteza reacției directe: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

La formarea HCl din elemente, dimpotrivă, reacția de disociere în atomi este neglijabilă, dar odată formați atomii pe o cale oarecare (cum ar fi activarea fotochimică) reacția se va desfășura în lanț mult mai ușor decît în cazul HBr. Aceasta deoarece căldura de reacție este mică pentru procesul:

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \quad E = 6{,}0 \text{ kcal}; \quad \Delta^r H = 1{,}0 \text{ kcal}.$$

Reacția fiind slab endotermă, iar energia de activare nu prea mare, ea se va desfășura cu ușurință.

De aceea formarea HCl se petrece cu lanțuri mult mai lungi decît formarea HBr. Un singur atom de clor produs prin fotoliză poate provoca formarea a $\sim 1\,000\,000$ molecule de HCl înainte de a se rupe lanțul. De aceea amestecul $H_2 + Cl_2$ poate exploda la iradiere, datorită încălzirii bruște a produșilor, în urma degajării în foarte scurt timp a căldurii de reacție ce nu poate fi disipată.

Este clar că diferențele de mecanisme ale reacțiilor dintre clor, brom și iod cu hidrogen se datoresc energiilor de activare a proceselor elementare, așa cum se vede din tabelul 28.1 [80], și se explică de ce reacția $I_2 + H_2$ este elementară bimoleculară, în timp ce celelalte două sînt reacții în lanț.

Tabelul 28.1

Energiile de activare (kcal) *calculate pentru reacțiile hidrogen-halogen.*

Reacția	*Energia de activare cu Y egal cu:*		
	Cl	Br	I
$H_2 + Y_2 \longrightarrow 2HY$	50	45	40,7
$1/2\ Y_2 \longrightarrow Y$	28	23	17
$Y + H_2 \longrightarrow HY + H$	6,0	17,6	33,4
$H + Y_2 \longrightarrow HJ + Y$	$2 \sim 3{,}6$	1,2	0
Suma ultimelor trei valori	37	41,8	50,4

Să considerăm reacția dintre H_2 și I_2; valoarea experimentală a energiei de activare pentru reacția moleculară este 40,7 kcal. Pentru ca să urmeze un mecanism prin radicali, treapta inițială $1/2\ I_2 \rightarrow I$ necesită 17 kcal (pentru a obține 1 mol de atomi de iod), iar aceasta va fi urmată de a treia și a patra reacție pentru producerea a 2 moli de HI. Energia de activare pentru tot procesul este deci: $33{,}4 + 17 + 0 = 50{,}4$ kcal. Deoarece această valoare este mai mare decît aceea corespunzătoare mecanismului molecular (40,7 kcal), acesta din urmă va predomina.

Situația este diferită pentru clor și brom. Pentru mecanismul molecular al reacției cu Cl_2, energia de activare este 50 kcal, iar mecanismul radicalic: $28 + 6 + 3 = 37$ kcal. Astfel, că mecanismul radicalic va predomina (reacția

Scanned with OKEN Scanner

include atomi liberi și cinetica este relativ complicată datorită numărului mare de stadii pe care le cuprinde). Pentru reacția $H_2 + Br_2$ predomină, de asemenea, un mecanism prin radicali, energia de activare fiind 23 + 18 + + 1 = 42 kcal în comparație cu 45 kcal pentru procesul molecular.

28.2.3. DESCOMPUNERI TERMICE ALE SUBSTANȚELOR ORGANICE

Reacțiile substanțelor organice în fază gazoasă au format obiectul a multe lucrări experimentale. Acestea sînt reacții complexe și au fost interpretate de cele mai multe ori prin mecanisme în lanț. Rice și Herzfeld [131] au propus mecanisme radicalice, deși acestea dau uneori o cinetică globală simplă.

Teoria reacțiilor în lanț demonstrează că acestea sînt mai avantajoase din punct de vedere energetic decît reacțiile de descompunere termică monomoleculare de tipul

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2 \qquad (28.18)$$

Mecanismele ce vor fi discutate mai jos (la modul general) se referă la trei cazuri, ce decurg după ordin global 1, 1/2 sau 3/2. Aceste exemple vor arăta că ordinul este influențat de natura treptei de inițiere și aceea de rupere a lanțului.

28.2.3.1. Cinetică de ordin 1

Un exemplu ce decurge după o ecuație cinetică globală de ordin 1 este *descompunerea termică a etanului în etilenă și hidrogen* după reacția globală (28.18). Dacă reacția de inițiere este considerată de ordin 1 și etapa de rupere a lanțului este o reacție între un atom de hidrogen și un radical etil, atunci cinetica globală este de ordin 1, iar schema este:

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\,\dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$$

$$\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H$$

$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} \dot{C}_2H_5 + H$$

$$H + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$

Pentru această schemă, metoda stărilor quasi-staționare duce la:

$$\frac{d[\dot{C}H_3]}{dt} = 2\,k_1[C_2H_6] - k_2[\dot{C}H_3]\,[C_2H_6] = 0; \qquad (28.19)$$

$$\frac{d[\dot{C}_2H_5]}{dt} = k_2[\dot{C}H_3]\,[C_2H_6] - k_3[\dot{C}_2H_5] + k_4[H]\,[C_2H_6] - k_5[H]\,[\dot{C}_2H_5] = 0; \qquad (28.20)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_3[\dot{C}_2H_5] - k_4[H]\,[C_2H_6] - k_5[H]\,[\dot{C}_2H_5] = 0. \qquad (28.21)$$

Scanned with OKEN Scanner

Adunînd aceste trei ecuații se obține:

$$2k_1[C_2H_6] - 2k_5[H][\dot{C}_2H_5] = 0,$$

de unde:

$$[H] = \frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[\dot{C}_2H_5]}. \tag{28.22}$$

Înlocuind ec. (28.22) în (28.21) se obține:

$$k_3[\dot{C}_2H_5 - k_4\frac{k_1[C_2H_6]^2}{k_1[\dot{C}_2H_5]} - k_5\frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[\dot{C}_2H_5]}[\dot{C}_2H_5] = 0, \tag{28.23}$$

înmulțind (28.23) cu: $k_5[\dot{C}_2H_5]$ și ordonînd după puterile lui $[\dot{C}_2H_5]$ se obține:

$$k_3k_5[\dot{C}_2H_5]^2 - k_1k_5[C_2H_6][\dot{C}_2H_5] - k_1k_4[C_2H_6]^2 = 0. \tag{28.24}$$

Soluția generală a ecuației de gradul doi este:

$$[\dot{C}_2H_5] = \left\{\frac{k_1}{2k_3} + \left[\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^2 + \frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right]^{1/2}\right\}[C_2H_6]. \tag{28.25}$$

Constanta k_1 este foarte mică deoarece reacția de inițiere are o foarte mare energie de activare, deci $\frac{k_1}{2k_3}$ este foarte mic în comparație cu $\frac{k_1k_4}{k_3k_5}$, astfel:

$$[\dot{C}_2H_5] = \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \tag{28.26}$$

Atunci:

$$v = -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[\dot{C}_2H_5] = \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6], \tag{28.27}$$

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = const.\ [C_2H_6]. \tag{28.28}$$

Reacția este de ordin 1 în raport cu reactantul.

Notînd energiile de activare a reacțiilor cuprinse în mecanismul propus E_1, E_3, E_4 și E_5 și corespunzător factorii de frecvență A_1, A_3, A_4 și A_5, atunci ecuația de mai sus devine:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \left(\frac{A_1A_3A_4}{A_5}\right)^{1/2}(e^{-(E_1+E_3+E_4-E_5)/2RT})\ [C_2H_6] \tag{28.29}$$

Energia de activare E pentru reacția globală este:

$$E = 1/2(E_1 + E_3 + E_4 - E_5). \tag{28.30}$$

Deoarece $E_1 \gg E_3$ și E_4, E este mai mic decît E_1.

Lungimea lanțului reacției este definită de raportul dintre viteza globală a reacției și viteza de inițiere (v. ec. (28.4). Deci:

$$L = \frac{(k_1k_3k_4/k_5)^{1/2}[C_2H_6]}{k_1[C_2H_6]} = \left(\frac{k_3k_4}{k_1k_5}\right)^{1/2}. \tag{28.31}$$

Deoarece k_1 este foarte mic rezultă că lungimea lanțului L este foarte mare la descompunerea termică a etanului.

Scanned with OKEN Scanner

28.2.3.2. Cinetică de ordin 3/2

În cazul unei *cinetici globale de ordin* 3/2, ce are o reacție de inițiere de ordin 1, treapta terminală (pentru ruperea lanțului) trebuie să fie de ordin 2 (între doi radicali) și să implice reacții de propagare a lanțului de ordin 2.

Descompunerea acetaldehidei (conform mecanismului propus de Rice și Herzfeld) este:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} \dot{C}H_3 + \dot{C}HO$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3\dot{C}O$$

$$CH_3\dot{C}O \xrightarrow{k_3} \dot{C}H_3 + CO$$

$$2\dot{C}H_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Radicalul $\dot{C}HO$ se descompune mai departe: $\dot{C}HO \rightarrow CO + H$, ceea ce în tratare se neglijează pentru simplitate.

Metoda stării quasi-staționare aplicată pentru radicalii $\dot{C}H_3$ și $CH_2\dot{C}O$, duce la $[\dot{C}H_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}\,[CH_3\,CHO]^{1/2}$. (28.32)

Ecuația globală este:

$$v = -\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = \frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\,[\dot{C}H_3]\,[CH_3CHO], \tag{28.33}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}\,[CH_3CHO]^{3/2}, \tag{28.34}$$

deci un *ordin global* 3/2.

Energia totală de activare este:

$$E = E_2 + \frac{E_1 - E_4}{2}, \tag{28.35}$$

în care: $E_4 \sim 0$ (corespunzînd combinării radicalilor); $E_2 \sim 10$ kcal, E_1 — (energia de rupere a legăturii C—C) ~ 80 kcal. Deci, $E \sim 50$ kcal. Mecanismul în lanț duce la o valoare mai mică a energiei de activare globală în comparație cu E_1.

Lungimea lanțului este:

$$L = \frac{\textit{Viteza globală}}{\textit{Viteza de inițiere}} = \frac{k_2(k_1/k_4)^{1/2}\,[CH_3CHO]^{3/2}}{k_1[CH_3CHO]},$$

deci:

$$L = k_2\frac{1}{(k_1k_4)^{1/2}}\,[CH_3CHO]^{1/2}. \tag{28.36}$$

Se observă că *lungimea lanțului depinde de concentrația reactantului*.

De menționat că I_2 accelerează puternic reacția de descompunere a CH_3CHO, deoarece $I_2 \rightarrow 2I$, atomii de iod reacționează cu moleculele de CH_3CHO:

$$CH_3CHO + I \longrightarrow CH_3\dot{C}O + HI$$

Scanned with OKEN Scanner

$CH_3\dot{C}O$ reacționează mai departe în lanț. Formarea radicalilor prin inițiere se face mai ușor decît în cazul absenței iodului, cînd ruperea legăturii C—C necesită o energie mai mare.

28.2.3.3. Cinetică de ordin 1/2

Reacțiile pentru care inițierea este de ordin 1, treapta terminală este o reacție de ordin 2 între doi radicali, ce suferă o reacție de propagare de ordin 1; se obține o cinetică globală de ordin 1/2.

De exemplu, la descompunerea acetaldehidei, în care participă radicali $CH_3\dot{C}O$, poate fi considerat mecanismul:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} \dot{C}H_3 + \dot{C}HO$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3\dot{C}O$$

$$CH_3\dot{C}O \xrightarrow{k_3} \dot{C}H_3 + CO$$

$$2CH_3\dot{C}O \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3$$

Aplicarea metodei stării quasi-staționare pentru radicalii $\dot{C}H_3$ și $CH_3\dot{C}O$ duce la:

$$\frac{d[\dot{C}H_3]}{dt} k_1[CH_3CHO] - k_2[\dot{C}H_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3\dot{C}O] = 0, \qquad (28.37)$$

$$\frac{d[CH_3\dot{C}O]}{dt} = k_2[\dot{C}H_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3\dot{C}O] - k_4[CH_3\dot{C}O]^2 = 0 \qquad (28.38)$$

Adunînd ecuațiile (28.37, 28.38):

$$[CH_3\dot{C}O] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[CH_3CHO]^{1/2}, \qquad (28.39)$$

$$v = \frac{d[\dot{C}O]}{dt} = k_3[CH_3\dot{C}O]; \quad \frac{d[CO]}{dt} = k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}. \qquad (28.40)$$

Energia globală de activare: $E = E_3 + \frac{E_1 - E_4}{2}$.

Lungimea lanțului:

$$L = \frac{k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}}{k_1[CH_3CHO]} = k_3\frac{1}{(k_1k_4)^{1/2}}[CH_3CHO]^{-1/2}. \qquad (28.42)$$

28.2.3.4. Scheme cinetice generale

Exemplele de mai sus arată că ordinul global de reacție depinde de modul în care se rup lanțurile.

Tratarea generală a problemei a arătat că *se disting două tipuri de radicali* [80]:

— radicali ce participă la reacții de propagare de ordin 2, numiți radicali β. (De exemplu, din cele discutate, atomii de H și radicalii $\dot{C}H_3$ acționează ca radicali β);

Scanned with OKEN Scanner

— radicali ce participă în reacţii de propagare de ordin 1 (De exemplu $\dot{C}_2H_5$ şi $CH_3\dot{C}O$, şi sînt notaţi ca radicali μ).

Dacă reacţia de iniţiere este de ordin 1 şi etapa terminală nu necesită o a treia moleculă, ordinele sînt după cum urmează:

Terminarea	*Ordin global*
$\beta\beta$	3/2
$\beta\mu$	1
$\mu\mu$	1/2

Dacă reacţia de iniţiere a lanţului este de ordin 2, atunci ordinele globale sînt mai mari decît 1/2.

Dacă la etapa de întrerupere participă o a treia moleculă (deci o reacţie de ordin 3), aceasta are ca efect reducerea ordinului global cu 1/2. Astfel, cu o iniţiere de ordin 1 şi $\beta\beta$ terminal necesitînd o a treia moleculă ($\beta\beta$ M), se obţine un ordin global 1. Diferitele posibilităţi sînt redate în tabelul 28.2 pentru reacţii înlănţuite la presiuni joase.

Tabelul 28.2

Ordine globale pentru diferite tipuri de reacţii de iniţiere şi întrerupere

Iniţiere de ordin 1		*Iniţiere de ordin 2*		
Terminare simplă	*Terminare cu a treia moleculă*	*Terminare simplă*	*Terminare cu a treia moleculă*	*Ordin global*
		$\beta\beta$		2
$\beta\beta$		$\beta\mu$	$\beta\beta$M	3/2
$\beta\mu$	$\beta\beta$M	$\mu\mu$	$\beta\mu$M	1
$\mu\mu$	$\beta\mu$M		$\mu\mu$M	1/2
	$\mu\mu$M			0

Săgeţile arată ce modificări ale ordinului global pot avea loc în sisteme la presiune joasă.

28.3. REACŢII CU LANŢURI RAMIFICATE

Reacţiile diferitelor substanţe cu oxigen molecular sînt cunoscute ca autooxidări. Acestea se petrec în fază gazoasă şi prezintă asemănări datorită faptului că participă oxigenul molecular ca un „biradical" avînd doi electroni neîmperechiaţi. Un exemplu de reacţie cu oxigen molecular este: $H + O_2 \rightarrow \rightarrow H\dot{O} + O$, în care un atom H dă naştere la doi radicali O şi HȮ. Acest tip de reacţie în care are loc o creştere a numărului de radicali se numeşte *reacţie cu lanţ ramificat.*

De asemenea, la reacţia: $O + H_2 \rightarrow H\dot{O} + H$ creşte numărul purtătorilor de lanţ. Dacă numărul total al radicalilor liberi creşte foarte repede, nu se mai menţine starea staţionară, reacţia se petrece cu o viteză mare, rezultînd o explozie.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria reacțiilor cu lanț ramificat a fost elaborată de S e m e n o v [135]. *Mecanismul* procesului poate fi ilustrat conform următoarei scheme simplificate:

(1) $? \longrightarrow \dot{R}$ *Inițierea lanțului*

(2) $\dot{R} \longrightarrow \alpha\dot{R}$ *Ramificarea lanțului*

(3) $\dot{R} \longrightarrow P + \dot{R}$ *Reacția dă produsul final*

(4) $\dot{R} \longrightarrow ?$ *Lanțul se termină pe suprafață*

(5) $\dot{R} \longrightarrow ?$ *Lanțul se termină în fază de gaz*

Reacția (1) este reacția de inițiere ce produce radicali liberi, de exemplu $H_2 \rightarrow 2H$ ce pot iniția reacția dintre H_2 și O_2. Reacția (2) produce din radicalul $\dot{R}$, mai mulți radicali printr-un proces elementar. Reacția (3) duce la formarea produsului (P) și de obicei apare un radical, de exemplu: $H\dot{O}_2 + H_2 \rightarrow H_2O + H\dot{O}$. Reacțiile (4) și (5) sînt reacțiile de întrerupere a lanțului, care pentru simplitate vor fi considerate de ordin 1 în $\dot{R}$.

Vitezele etapelor menționate mai sus sînt:

$$(1)\quad v_i = d[\dot{R}]/dt \tag{28.43}$$

$$(2)\quad v_r = d[\dot{R}]/dt = f_r\,(\alpha - 1)\,[\dot{R}] \tag{28.44}$$

$$(3)\quad v_p = d[P]/dt = f_p[\dot{R}] \tag{28.45}$$

$$(4)\quad v_s = -\,d[\dot{R}]/dt = f_s[\dot{R}] \tag{28.46}$$

$$(5)\quad v_g = -\,d[\dot{R}]/dt = f_g[\dot{R}] \tag{28.47}$$

Coeficienții f_r, f_p, f_s și f_g pot fi funcții de concentrațiile reactanților produșilor sau altor substanțe prezente.

Ecuația stării staționare pentru $[\dot{R}]$ este:

$$v_i + f_r(\alpha - 1)\,[\dot{R}] - (f_s + f_g)\,[\dot{R}] = 0, \tag{28.48}$$

de unde:

$$[\dot{R}] = \frac{v_i}{f_s + f_g - f_r(\alpha - 1)}. \tag{28.49}$$

Viteza globală este:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = f_p[\dot{R}] = \frac{f_p v_i}{f_s + f_g - f_r\,(\alpha - 1)}. \tag{28.50}$$

În reacție ramificată $\alpha > 1$ (în general 2), astfel că acest ultim termen de la numitor este pozitiv. Cînd numitorul este zero, viteza devine infinită. Condiția: $f_r(\alpha - 1) = f_s + f_g$ arată limita de explozie.

Mărimea relativă a $f_s + f_g$ și a $f_r(\alpha - 1)$ depinde de concentrațiile diferitelor specii.

Considerăm pentru exemplificare reacția între H_2 și O_2 care între 450 și 600°C are o viteză măsurabilă; deasupra acestui domeniu amestecul explodează. Menținînd amestecul stoechiometric de hidrogen și oxigen la temperatura de 550°C și la presiune $\sim$ 2 mm Hg, are loc reacția omogenă liniștită;

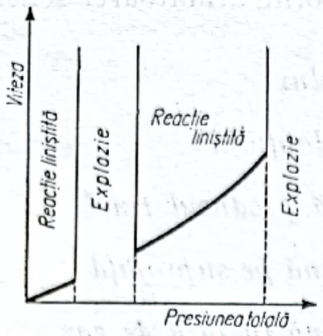


Fig. 28.4. Viteza reacției hidrogen-oxigen în funcție de presiunea totală.

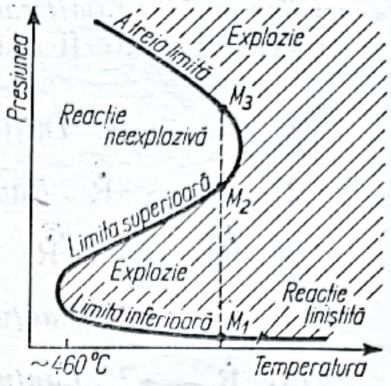


Fig. 28.5. Limitele exploziei pentru reacția de oxidare în fază gazoasă; temperaturile sînt pentru amestecul stoechiometric hidrogen-oxigen.

cu creșterea treptată a presiunii, la o presiune critică de cîțiva milimetri (valoarea exactă depinde de mărimea și forma vasului, adică de raportul suprafață/volum), amestecul de gaze explodează.

Aceasta este limita inferioară de explozie (M_1). Crescînd presiunea, reacția rămîne explozivă pînă în M_2 cînd devine liniștită, limita superioară de explozie. Urmează apoi pînă în M_3 un domeniu al reacției neexplozive, pentru ca deasupra lui M_3 să devină iar explozivă, deasupra celei de a treia limite de explozie, așa cum se vede din figurile 28.4 și 28.5.

În reprezentarea grafică (suprafața hașurată corespunde exploziei), apar cele două limite de explozie, prima și a doua (sau inferioară și superioară), precum și a treia limită situată la presiuni mai mari. Această a treia limită deseori este limita termică, reacția nu mai este izotermă, explozia rezultînd din creșterea temperaturii sistemului de reacție și se numește *explozie termică*. În cazul amestecului hidrogen-oxigen, această a treia limită se datorește creșterii bruște a concentrației radicalilor liberi. Explicarea limitelor de explozie se poate face calitativ pe baza expresiei ce definește viteza globală. La presiuni joase, radicalii liberi ajung ușor la pereții vasului (drumul liber mijlociu este mare) și recombinarea lor este predominantă în comparație cu reacția de ramificare. Reacția este lentă. Cu creșterea presiunii, scade viteza cu care radicalii pot atinge peretele; f_s scade și, de asemenea, suma $f_s + f_g$ care devine egală cu $f_p(\alpha - 1)$, avînd loc explozia, atingînd limita inferioară de explozie.

Cu creșterea presiunii se atinge limita superioară de explozie cînd f_g este egal cu $f_p(\alpha - 1)$, deoarece f_s este neglijabil. Scade drumul liber mijlociu, dezactivarea făcîndu-se prin ciocniri triple și reacția devine lentă.

Rezultă că prima limită de explozie va fi influențată de natura și mărimea suprafeței, în timp ce a doua limită va depinde de prezența gazelor străine care să contribuie la dezactivare prin ciocnirile triple.

S e m e n o v a dedus o relație pentru limita inferioară de explozie:

$$P_H P_{O_2} \left(1 + \frac{P_x}{P_{H_2} + P_{O_2}}\right) d^2 = const., \qquad (28.51)$$

unde: P_x este presiunea parțială a gazului străin eventual prezent în afară de H_2 și O_2 și care împiedică difuzia radicalilor spre perete, iar d-diametrul

vasului presupus cilindric. Deci, produsul presiunii celor două gaze la limita inferioară variază invers cu pătratul diametrului vasului de reacție (în absența unui gaz străin).

28.3.1. REACȚIA HIDROGEN-OXIGEN

Această reacție se desfășoară după un mecanism complicat ce cuprinde multe reacții elementare. *Mecanismul* propus de Hinshelwood este:

(1) $H_2 \longrightarrow 2H$

(2) $H + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + O$

(3) $O + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + H$

(4) $H + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$

(5) $H\dot{O}_2 \longrightarrow$ Dezactivare la suprafață

(6) $H\dot{O}_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + \dot{O}H$

(7) $\dot{O}H + H_2 \longrightarrow H_2O + H$

(8) $H \longrightarrow$ Dezactivare la suprafață

(9) $\dot{O}H \longrightarrow$ Dezactivare la suprafață

Reacțiile (2) și (3) sînt procese în lanț ramificat. Reacția (4) duce la radicali stabili $H\dot{O}_2$ care, fie că sînt dezactivați la suprafață reacția (5), fie că duc prin (6) la formarea apei. La limita inferioară devin importante reacțiile (8) și (9); reacțiile (4), (5) și (6) sînt puțin importante. Aplicînd ecuațiile stării quasi-staționare, la presiune joasă, pentru atomi de hidrogen, de oxigen și radicalii hidroxil se obțin:

$$v_i - k_2 [H] [O_2] + k_3 [O] [H_2] + k_7 [\dot{O}H][H_2] - f_8 [H] = 0; \quad (28.52)$$

$$k_2 [H] [O_2] - k_3 [O] [H_2] = 0; \quad (28.53)$$

$$k_2 [H] [O_2] + k_3 [O] [H_2] - k_7 [\dot{O}H] [H_2] - f_9 [\dot{C}H] = 0. \quad (28.54)$$

unde: v_i se referă la viteza de inițiere (reacția 1) care necesită prezența unei a treia substanțe; f_8 și f_9 sînt coeficienții vitezei ce cuprind termeni de concentrație pentru reacțiile (8) și (9).

Eliminarea [H] între aceste ecuații duce la:

$$[\dot{O}H] = \frac{2v_i k_2 [O_2]}{k_7 f_8 [H_2] + f_8 f_9 - 2k_2 k_7 [H_2] [O_2]}. \quad (28.55)$$

Viteza de formare a apei în aceste condiții este:

$$v = k_7 [\dot{O}H] [H_2] = \frac{2v_i k_2 k_7 [H_2] [O_2]}{k_7 f_8 [H_2] + f_8 f_9 - 2k_2 k_7 [H_2] [O_2]}. \quad (28.56)$$

Scanned with OKEN Scanner

Viteza reacției de formare a apei poate avea valoare finită sau infinită după ponderea pe care o au termenii de la numitor. Cînd suma $k_7 f_8[H_2] + f_8 f_9$ (deci ponderea reacțiilor) este egală cu $k_2 k_7[H_2][O_2]$ se atinge *limita de explozie*.

28.3.2. ARDEREA HIDROCARBURILOR

Reacțiile de ardere (sau oxidare) a hidrocarburilor au unele aspecte comune cu reacția hidrogen-oxigen, dar apar și deosebiri, prin ceea ce Semenov a numit ramificarea degenerată a lanțului cînd se observă un tip special de flacără, flacără rece.

Oxidarea hidrocarburilor duce la numeroși *produși*, printre care produșii finali *apa, oxidul și bioxidul de carbon, dar se mai formează și acizi, aldehide, alcooli, peroxizi și olefine* (în cazul metanului și acetilenă). Reacțiile se caracterizează printr-o perioadă de *inducție* (mai mare sau mai mică) înainte de a atinge o *desfășurare rapidă sau o explozie*.

Ipoteza lui Semenov constă în esență în faptul că ramificarea se datorește prezenței unui intermediar relativ stabil M ce are un timp de înjumătățire de ordinul secundelor. M care se formează printr-un proces în lanț neramificat poate reacționa în două feluri: poate da un produs inert, (stabil) sau printr-o reacție în lanț poate produce doi radicali ce duc la formarea mai multor intermediari; reprezentarea schematică este:

$$M \begin{cases} \rightarrow \text{Produși stabili intermediari} \\ \rightarrow \text{Radicali liberi} \end{cases}$$

La temperaturi joase, transformarea ce duce la *produși stabili* este preponderentă și deoarece energia de activare este mică, *viteza* ei *crește mai brusc cu creșterea temperaturii* decît aceea a descompunerii, care duce la ramificare. Deci, odată *cu creșterea temperaturii, produsul intermediar se poate concentra* din ce în ce mai puțin, ceea ce poate duce pînă la urmă la creșterea limitei de presiune.

Creșterea ulterioară a temperaturii favorizează din ce în ce mai mult *descompunerea care duce la ramificare* (accelerîndu-se în afară de aceasta și formarea produsului intermediar); deci la T mare ramificările contribuie în mai mare măsură la apariția exploziei. Fenomenul este redat în figura 28.6.

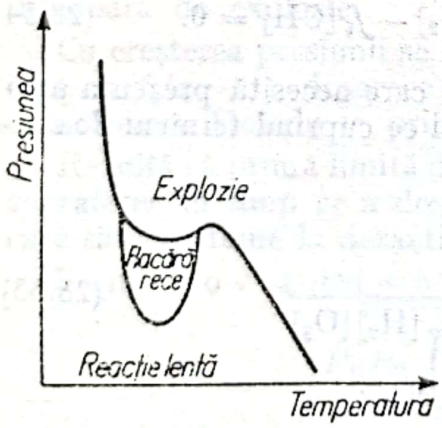


Fig.28.6. Dependența presiune-temperatură la arderea amestecului hidrocarbură-oxigen.

În privința limitelor de explozie, oxidarea parafinelor prezintă o singură limită de presiune de explozie care în general scade cu creșterea temperaturii, dar crește într-o zonă intermediară. Faptul că există o singură limită de explozie arată că exploziile amestecurilor hidrocarbură-oxigen sînt termice. Bucla de pe curbă arată că reacția de descompunere (care duce la ramificarea lanțului) este relativ lentă.

În cazul hidrocarburilor parafinice și în general al *substanțelor organice* cu un număr mare de atomi de carbon (excepție făcînd metanul și etanul) la palierul curbei limitei de explozie apare (cum se vede în figură) un domeniu

Scanned with OKEN Scanner

în care *se pot forma flăcări reci* în care *viteza reacției este foarte mare*, dar nu are caracterul unei explozii. Aici se observă o *luminiscență slabă*, dar caracteristică, ce face parte din spectrul formaldehidei [116], care deci trebuie să apară în aceste procese. Alături de formaldehidă apar și peroxizi conform schemei:

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow ROO\dot{}$$

$$ROO\dot{} + RH \begin{cases} \longrightarrow ROOH + \dot{R} \\ \longrightarrow ROOR' + \dot{R}'' \end{cases}$$

Hidroperoxidul ROOH și peroxidul ROOR' se pot izola.

Descompunerea care duce la ramificarea degenerată corespunde la ruperea legăturii simple relativ slabe a oxigenului:

$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H; \quad ROOR' \longrightarrow R\dot{O} + R'\dot{O}$$

Radicalul $R\dot{O}$ poate fi scris sub forma $R'' - CH_2O$, care printr-o redistribuire a electronilor se poate scinda în formaldehidă și radicalul R'', obținîndu-se o ramificare în lanț. (În regiunea flăcărilor reci se concentrează formaldehida în cantități mari; astfel se poate produce o reacție rapidă, dar nu o explozie, deci flăcările reci sînt considerate ca explozii degenerate.)

Capitolul 29

CINETICA REACȚIILOR DE POLIMERIZARE ȘI POLICONDENSARE

Reacțiile în care se combină molecule de monomeri și formează compuși cu masă moleculară mare se numesc *reacții de polimerizare*. Dacă monomerii sînt de aceeași specie se numesc *reacții de homopolimerizare*. Reacția în care se combină monomeri diferiți pentru a rezulta compusul cu masa moleculară mare se numește *copolimerizare*.

Dacă substanța cu masa moleculară mare rezultă din combinarea mai multor molecule și se elimină compuși cu masă moleculară mică (de exemplu: apă, amoniac, acid clorhidric și altele), reacția se numește de *policondensare*. De precizat că moleculele ce reacționează prin polimerizare trebuie să conțină cel puțin două grupe funcționale (de tipul OH, COOH, NH_2, Cl etc.,), iar compoziția elementară a polimerului în acest caz diferă de aceea a monomerului.

Reacțiile de polimerizare (ca și cele de *depolimerizare*) sînt *reacții în lanț* ce prezintă unele particularități, dintre care mai importante sînt: în reacția

Scanned with OKEN Scanner

de polimerizare *produsul de reacție se formează în etapa de întrerupere a lanțului și în etapele de propagare crește* (sau descrește la depolimerizare) continuu *masa moleculară a radicalilor purtători ai lanțului.*

Polimerizarea se poate realiza (prin mecanism complex) în *fază gazoasă* fie prin procese ce includ radicali liberi fie prin procese de tip molecular sau în trepte. În *soluție sau fază lichidă*, polimerizarea are loc în mod frecvent prin mecanism ionic: *polimerizarea cationică sau anionică.*

29.1. POLIMERIZAREA PRIN RADICALI

Substanțele *olefinice ca etilena și stirenul polimerizează* de obicei *prin mecanisme cu radicali liberi.* Polimerizarea poate fi *inițiată* prin diferite metode care au ca *scop producerea radicalilor liberi.*

Inițierea prin simplă activare termică a monomerului este un fenomen destul de rar, deoarece este un proces puțin probabil avînd în vedere energia sa de activare mare în domeniul temperaturilor obișnuite (de exemplu, în cazul etilenei cînd se formează radicali $-CH_2-$ $-CH_2-$). Deoarece proprietățile termodinamice ale polimerizării impun pentru a se obține un grad mare de polimerizare, o *temperatură joasă*, se recurge la *agenți activanți mai eficace*, în general substanțe ce conțin o legătură labilă, ce se desface ușor în radicali; acestea sînt termosensibilizatori (cu legăturile peroxidice, azoice etc.) (de exemplu, peroxidul de benzoil ce produce radicali prin ruperea legăturii —O—O—).

Sub acțiunea luminii de o anumită lungime de undă moleculele anumitor monomeri dau naștere la forme active, atomi sau radicali ce inițiază lanțul (de exemplu, formarea acetatului de vinil la temperatura obișnuită).

Sistemele redox sînt susceptibile de a antrena polimerizarea; un exemplu caracteristic este acțiunea apei oxigenate asupra sărurilor feroase ce produc inițiatorul de lanț ȮH. Acțiunea oxigenului în fenomenul de polimerizare este susceptibilă de a da, direct sau prin intermediari (peroxizi) pe care îi formează, radicali ce pot declanșa procesul; dar oxigenul poate, de asemenea, să manifeste o acțiune de inhibare captînd radicalii hidrocarbonați și reducînd gradul de polimerizare. Combinarea acestor două efecte va putea afecta polimerizarea de maniere diverse.

Propagarea lanțului are loc prin adiția succesivă a moleculelor de monomer la radical ($R + R'CH = CH_2 \rightarrow R'\dot{C}H-CH_2R$).

În medie această adiție este exotermă, pentru că polimerizarea implică ruperea legăturii olefinice a monomerului (+ 100 kcal) pentru a-l încorpora în polimer prin două legături simple (+ 2× — 58, 6kcal); includerea fiecărei unități monomer va elibera în medie deci 17,2 kcal (variind în funcție de grupele substituente).

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de terminare, care încheie lanțul cinetic, se produce între *a*) doi radicali liberi ai sistemului sau între *b*) un radical și o moleculă după schema:

a) $R-(M)_n^{\cdot} + {}^{\cdot}(M)_m - R \longrightarrow R(M)_n - (M)_n - R$

sau prin disproporționare:

$$2R-CH_2-\dot{C}H-X \longrightarrow R-CH_2-CH_2-X + R-CH=CH-X$$

b) $\dot{R} + O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2$

sau prin transferul unui atom:

$$\dot{R} + HSR' \longrightarrow RH + R'S$$

Se poate scrie *schema generală a reacției de polimerizare* astfel:

(1) inițiere $\longrightarrow R_1$ — *inițierea*

(2) $R_1 + M \longrightarrow R_2$
(3) $R_2 + M \longrightarrow R_3$
. . . . . — *creșterea lanțului*
(4) $R_{n-1} + M \longrightarrow R_n$

(5) $R_n + R_m \longrightarrow M_{n+m}$ — *terminarea*

În această schemă, M are semnificația moleculei de monomer; R_1 — radicalul liber produs în etapa de inițiere; R_n — radical ce constă din R_1 adăugat la lanț cu $(n-1)$ molecule de monomer.

Viteza de formare a lui R_1 se va nota cu v_i, iar constantele de viteză pentru reacțiile de propagare (toate presupuse egale) prin k_p; constanta reacției de terminare ce cuprinde doi radicali cu k_t.

Aplicînd metoda stărilor staționare se obține un set de ecuații. Prima dintre ele se referă la R_1:

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]([R_1] + [R_2] + \dots) = 0. \qquad (29.1)$$

Termenul final din ec. (29.1) corespunde îndepărtării radicalului R_1 prin reacție cu R_1, R_2, R_3 etc.; ecuația (29.1) se poate scrie:

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \qquad (29.1, a)$$

În mod asemănător pentru R_2:

$$k_p[R_1][M] - k_p[R_2][M] - k_t[R_2]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \qquad (29.2)$$

În general pentru R_n:

$$k_p[R_{n-1}][M] - k_p[R_n][M] - k_t[R_n]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \qquad (29.3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Există un număr infinit de astfel de ecuații și suma lor este:

$$v_i - k_t(\Sigma[R_n])^2 = 0, \tag{29.4}$$

de unde:

$$\Sigma[R_n] = (v_i/k_t)^{1/2} \tag{29.5}$$

Viteza de dispariție a monomerului este:

$$-d[M]/dt = k_p[M]\Sigma[R_n] \tag{29.6}$$

sau

$$-d[M]/dt = k_p(v_i/k_t)^{1/2}[M]. \tag{29.7}$$

Această ecuație capătă forme diferite după cum se realizează inițierea.

— În procesul de polimerizare pur termică, inițierea poate fi o reacție de ordin doi între molecule de monomer; atunci $v_i = k_i[M]^2$, iar

$$-d[M]/dt = k_p(k_i/k_t)^{1/2}[M]^2 \tag{29.8}$$

Reacția globală este de ordin doi în raport cu monomerul. De exemplu, polimerizarea stirenului în fază gazoasă sau în diferiți solvenți.

— Dacă inițierea implică o reacție de ordin 2 între un catalizator C (sau o substanță capabilă să genereze radicali liberi, cum ar fi peroxidul de benzoil) și monomer, atunci:

$$v_i = k_i[M][C], \text{ iar } -d[M]/dt = k_p(k_i/k_t)^{1/2}[C]^{1/2}[M]^{3/2}. \tag{29.9}$$

Reacția este de ordin 1/2 în raport cu catalizatorul (sau inițiatorul) și 3/2 în raport cu monomerul. De exemplu, polimerizarea stirenului și a acetatului de vinil în prezență de peroxid de benzoil.

— Dacă reacția de inițiere este de ordin 1 în raport cu catalizatorul și ordin zero în raport cu monomerul, se obține:

$$v_i = k_i[C], \text{ iar } -d[M]/dt = k_p(k_i/k_t)^{1/2}[C]^{1/2}[M]. \tag{29.10}$$

De exemplu: polimerizarea *d-sec*-butil α-cloroacrilat în prezență de peroxid de benzoil.

Considerînd ec. (29.10) și aplicînd *relația lui* Arrhenius, se obține:

$$k = A\, e^{-E/RT} = \frac{A_p\, e^{-E_p/RT} \cdot A_i^{1/2}\, e^{-E_i/2RT}}{A_t^{1/2}\, e^{-E_t/2RT}} = \frac{A_p A_i^{1/2}}{A_t^{1/2}}\, e^{-\frac{E_p - \frac{E_i}{2} + \frac{E_t}{2}}{RT}},$$

unde: E_p, E_i și E_t sînt energiile de activare pentru reacțiile de propagare, inițiere și terminare; E este energia totală de activare: A_p, A_i și A_t sînt factorii preexponențiali respectivi. Pentru majoritatea monomerilor $E_p \cong$ $\cong$ 30 kJ/mol, $E_t \cong 13 \div 20$ kJ /mol și $E_i \cong$ 125 kJ/mol. Deci, $E \cong$ 85 kJ/mol ceea ce corespunde la o creștere a vitezei de două sau trei ori cînd temperatura crește cu 10 grade. Efectul temperaturii este mai mare pentru reacția de inițiere decît pentru creștere sau terminare.

Scanned with OKEN Scanner

— Cînd inițierea este fotochimică atunci:

$v_i = I$ (I = intensitatea luminii absorbite în cuante/mol s.

$$-\mathrm{d[M]}/\mathrm{d}t = k_p(\mathrm{I}/k_t)^{1/2}[\mathrm{M}] \qquad (29.11)$$

De exemplu, polimerizarea etilenei indusă de lumină cu lungimea de undă ~1 800 Å.

Inițierea fotochimică se aplică pentru obținerea valorii k_t, folosind metoda iluminării intermitente.

Terminarea lanțului se poate face cînd se introduce în sistem o substanță cu valențe saturate ce reacționează cu radicalii liberi ce conduc procesul de polimerizare, formînd radicali ce nu pot duce mai departe lanțul polimeric. Aceste substanțe se numesc *inhibitori*.

Determinînd viteza de consumare a inhibitorului, se obține constanta de viteză a reacției de inițiere a polimerizării. Cunoscînd k_i și k_t și folosind ecuațiile care dau viteza de dispariție a monomerului $-\mathrm{d[M]}/\mathrm{d}t$ se poate obține k_p.

Cinetica polimerizării se complică atunci cînd apar *reacții de transfer al lanțului*, adică transferul valenței libere de la lanțul polimeric la molecule de monomer, solvent sau impurități, ceea ce face ca cinetica practic să nu se schimbe (dacă reactivitatea radicalilor formați este apropiată de a acelora din lanțul polimeric), dar masa moleculară a polimerului scade.

O aplicație importantă își găsesc reacțiile de terminare sau transfer de lanț la prevenirea polimerizării monomerilor în timpul depozitării lor; de aceea se adaugă inhibitori (chinone, amine aromatice, fenoli, săruri organice de cupru, fier, zinc, plumb).

Substanțele care pot realiza transfer de sarcină sînt folosite în controlul masei moleculare a polimerului și se numesc *regulatori* (aceștia, de exemplu, în cazul polimerizării dienelor previn și structurile tridimensionale ce modifică proprietățile de elasticitate și plasticitate. În acest caz un exemplu de regulaor este dodecil-mercaptanul.

În cazul polimerizărilor se definește *lungimea lanțului cinetic* L_c. prin raportul între viteza de creștere sau propagare a lanțului, v_p și de terminare v_t, adică:

$$L_c = v_p/v_t. \qquad (29.12)$$

În condițiile stării staționare se obține:

$$v_t = v_i = k_i[\mathrm{C}]. \qquad (29.13)$$

Considerînd că gradul mediu de polimerizare, $\bar{P}$, este egal cu L_c și introducînd relațiile (29.10) și (29.13) în L_c (29.12) se obține:

$$\bar{P} = k[\mathrm{M}]/[\mathrm{C}]^{1/2}, \qquad (29.14)$$

unde $k = k_p/(k_t^{1/2} \cdot k_i^{1/2})$.

Cînd are loc și un proces de transfer, $\bar{P}$ va fi invers proporțional cu suma vitezelor de terminare și transfer a lanțului:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_t + \sum v_{tr}}, \qquad (29.15)$$

$\sum v_{tr}$ este suma vitezelor proceselor de transfer a lanțului.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă polimerizarea unui monomer pur are loc la $\bar{P}$ mic, se poate calcula la limită $\bar{P}$, considerînd viteza de transfer la monomer cînd ec. (29.15) devine:

$$\bar{P} = v_p/(v_t + v_M), \tag{29.16}$$

unde v_M este viteza de transfer la monomer.

Știind că:

$$v_t = k_t \sum_{n=1}^{\infty} [R'_n]^2 \quad \text{și} \quad v_M = k_M [M] \sum_{n=1}^{\infty} [R'_n],$$

unde k_M este constanta vitezei de transfer la monomer.

În aceste condiții ec. (29.16) se poate scrie:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{k_t \sum_{n=1}^{\infty} [R'_n]^2 + k_M [M] \sum_{n=1}^{\infty} [R'_n]} \tag{29.17}$$

Din ec. (29.6) rezultă:

$$\Sigma [R'_n] = \frac{v_p}{k_p [M]}. \tag{29.18}$$

Introducînd ec. (29.18) în (29.17) se obține:

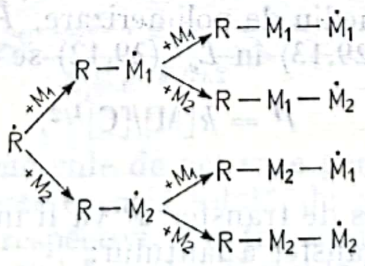
$$1/\bar{P} = (k_t/k_p^2)\,(v_p/[M]^2) + k_M/k_p. \tag{29.19}$$

Se observă liniaritatea $1/\bar{P}$ în funcție de $v_p/[M]^2$, ordonata la origine fiind k_M/k_p iar panta k_t/k_p^2.

Această ecuație este bine verificată de polimerizarea metilmetacrilatului la 50°C (gradul de polimerizare crește cu creșterea [M] și scade cu creșterea vitezei de polimerizare).

29.1.1. COPOLIMERIZARE

Prepararea substanțelor cu mase moleculare mari se poate face și prin metoda de *copolimerizare*. Într-un amestec de monomeri de specii diferite, un radical (sau o formă activă) poate să se adiționeze la unul sau la altul din constituenții amestecului. Noul radical poate reacționa mai departe, transformarea desfășurîndu-se prin duble reacții competitive:



În interpretarea cinetică a proceselor de copolimerizare se admite că reactivitatea radicalilor este determinată exclusiv de natura grupei terminale a radicalului polimer. Exemple de substanțe ce dau copolimeri: esterii maleici cu stirenul, anhidridă maleică și stilben, ester fumaric și izobutenă etc.

Scanned with OKEN Scanner

29.1.2. POLIMERIZĂRI IONICE

Polimerizările prin radicali se realizează de obicei în fază gazoasă și mai rar în soluție. În fază lichidă și în soluție *polimerizările* au loc predominant *prin mecanisme ionice*, la care etapele de propagare implică ioni. *Mecanismele polimerizării ionice* pot fi clasificate în *cationice și anionice*, după cum catalizatorul este format din specia cationică sau anionică. Reacțiile de polimerizare se realizează numai de monomeri ce pot adiționa la dubla legătură olefinică specia activă cationică sau anionică.

29.2. REACȚII DE POLICONDENSARE

Formarea polimerilor prin *reacții de policondensare* implică condensarea chimică a monomerilor bi- sau polifuncționali. Creșterea lanțului moleculelor se realizează prin interacțiunea a două grupe reactive diferite, cu formarea de produși stabili ce se pot izola. Policondensarea poate avea loc cu *eliminarea de produși secundari* cu masă moleculară mică (H_2O, HCl etc.) *sau fără eliminare de produși* (de ex: formarea poliureei din diazocianați și diamine, a poliuretanilor din diizocianați și glicoli etc.).

Structura polimerilor formați din reacțiile de policondensare depinde de numărul mediu de grupe funcționale reactive ce revin unei molecule de monomer. Astfel, compușii monofuncționali dau produși de condensare micromoleculari; monomerii bifuncționali dau polimeri de condensare liniari, iar cei polifuncționali dau polimeri reticulați (sau ramificați).

Dacă se utilizează un singur monomer bifuncțional se realizează *homopolimer*, iar dacă se folosesc doi monomeri diferiți fiecare avînd un singur fel de grupe funcționale se obține *heteropolimer*.

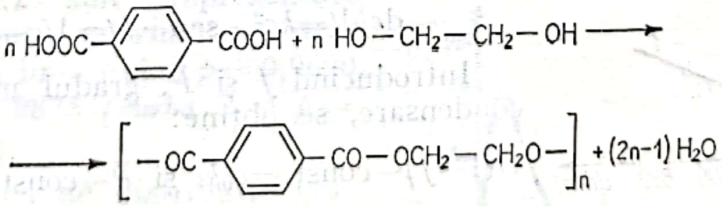
Prin *reacțiile de policondensare* se obțin macromolecule cu *utilizări industriale*, *poliesteri*, *polianhidride*, *poliacetali*, *poliamide*, *polisiloxani* etc. ca și *polimeri de tipul polipeptide*, *acizi dezoxiribonucleici* etc.

În tratarea cinetică se presupune pentru simplificare că reactivitatea grupelor funcționale nu depinde de lungimea lanțului molecular.

Datele experimentale verifică această ipoteză.

În timpul reacției de polimerizare se modifică numai numărul grupelor funcționale.

De exemplu, reacția de sinteză a polietilenei-tereftalat se poate scrie:



La formarea unui poliester din glicol și un acid bibazic, viteza de formare este egală cu viteza de dispariție a grupelor carboxil și ascultă de o ecuație de ordinul 3:

$$-\mathrm{d}[-\mathrm{COOH}]/\mathrm{d}t = k[-\mathrm{COOH}]^2\,[\mathrm{OH}]. \qquad (29.20)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest ordin se explică prin catalizarea reacției de către acizi. Dacă acidul nu se introduce în sistem în mod special, atunci chiar acidul bibazic joacă rolul de catalizator.

Cînd concentrația grupelor carboxil și hidroxil este aceeași și egală cu c, viteza este $-dc/dt = kc^3$. Integrînd se obține:

$$2kt = 1/c^2 - \text{const.} \qquad (29.21)$$

Dacă se notează cu f fracția grupelor funcționale ce au reacționat în timpul t, se obține:

$$f = (c_0 - c)/c_0, \qquad (29.22)$$

c_0 fiind concentrația inițială a grupelor funcționale.

În acord cu această notare, ecuația cinetică integrată devine:

$$2c_0^2kt = 1/(1-f)^2 - \text{const.} \qquad (29.23)$$

Ecuația aceasta este verificată de experiență pe intervale mari de timp. Discuția de mai sus s-a referit la policondensările *autocatalitice*, ce dau o dependență liniară de timp a funcției $1/(1-f)^2$.

Gradul mediu de policondensare este dat de numărul mediu de grupe monomere din moleculele polimere și se redă prin raportul.

$$\bar{P} = \left(\frac{c_0 + c_0}{2}\right) \Big/ \left(\frac{c + c}{2}\right) = c_0/c. \qquad (29.24)$$

Se mai poate exprima și astfel: $\bar{P} = 1/(1-f)$ (știind că $f = (c_0 - c)/c_0$. Această ecuație ce leagă $\bar{P}$ de f se numește *ecuația lui* Carothers. Înlocuind în ecuația cinetică integrată gradul mediu de policondensare se obține legătura între această mărime și timp.

$$\bar{P}^2 - \text{const.} = 2c_0^2\,kt. \qquad (29.25)$$

Ceeace ce arată că $\bar{P}^2$ *variază liniar cu timpul*, deci *crește încet în timp*. Rezultă că în *policondensările autocatalitice se obțin polimeri cu mase moleculare mari numai în timp îndelungat*; de aici necesitatea introducerii în sistem a catalizatorilor externi.

Cînd reacția este necatalizată sau catalizată cu catalizatori externi (la care concentrația catalizatorului rămîne constantă) cinetica reacției este:

$$-\mathrm{d}[-\mathrm{COOH}]/dt = k[-\mathrm{COOH}][\mathrm{OH}]. \qquad (29.26)$$

În cazul unor concentrații stoechiometrice, viteza este:

$$-dc/dt = kc^2 \quad \text{sau} \quad kt = 1/c - \text{const.} \qquad (29.27)$$

Introducînd f și $\bar{P}$, gradul mediu de policondensare, se obține:

$$1/(1-f) - \text{const.} = c_0kt \text{ și } \bar{P} - \text{const.} = c_0kt. \qquad (29.28)$$

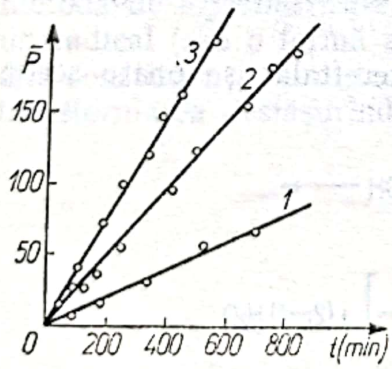


Fig. 29.1. Variația gradului de policondensare în timp: *1* — reacția dintre dietilenglicol și acid caprilic la 160°C; *2*, *3* — reacția dintre dietilenglicol acid adipic la 166°C și la 202°C.

Se observă că la această categorie de reacții $\bar{P}$ crește liniar cu t, fapt confirmat de datele experimentale [115]; de exemplu în figura 29.1 sînt prezentate datele referitoare la reacția de policondensare a dietilenglicolului (DEG) cu acid

Scanned with OKEN Scanner

adipic la 166°C *(curba 2)*, idem la 202°C *(curba 3)* pentru scara înmulțită cu 2 și esterificarea DEG cu acid caprilic (monobazic) *(curba 1)* la 166°C. Pentru reacțiile corespunzătoare curbelor 2 și 3 se adaugă 0,4 moli % de acid *p*-toluensulfonic, drept catalizator.

Distribuția moleculelor de polimeri în jurul valorii medii a gradului de policondensare $\bar{P}$, va fi cu atît mai largă cu cît masa moleculară medie (respectiv gradul mediu de policondensare) va fi mai mare.

Această distribuție a fost dedusă de F l o r y (1953) și s-a bazat pe principiul reactivității egale a grupelor funcționale.

Notînd probabilitatea de reacție cu p, probabilitatea ca o grupă funcțională să nu intre în reacție (adică reacția să se întrerupă) este egală cu $(1 - p)$. Probabilitatea de formare a unui polimer ce conține x unități structurale, care să conțină $x - 1$ legături formate prin policondensare va fi egală cu p^{x-1}, înmulțită cu probabilitatea de întrerupere a reacției $(1 - p)$. Deci probabilitatea n_x, de a se forma un policondensat cu x unități structurale este:

$$n_x = p^{x-1}(1 - p). \tag{29.29}$$

Numărul total de polimeri cu x unități structurale va fi:

$$N_x = N \cdot p^{x-1}(1 - p), \tag{29.30}$$

dacă N reprezintă numărul tuturor moleculelor de polimer formate.

Notînd cu N_0 numărul inițial de unități monomere, și ținînd seama că $(1 - p)$ este probabilitatea ca o grupă funcțională să nu intre în reacție, se poate scrie numărul total al moleculelor de polimer ce s-au format:

$$N = N_0(1 - p). \tag{29.31}$$

Deci:
$$N_x = N_0(1 - p)^2 p^{x-1}. \tag{29.32}$$

Dacă se neglijează masa grupelor funcționale în comparație cu masa polimerului (ceea ce se poate admite la grade mari de policondensare), fracția gravimetrică G_x de molecule ce conțin x unități structurale este:

$$G_x = x N_x / N_0, \tag{29.33}$$

sau:
$$G_x = x(1 - p)^2 p^{x-1}. \tag{29.34}$$

Ecuațiile ce definesc pe N_x și G_x (29.32) și (29.34) se numesc *funcțiile de distribuție numerică și respectiv gravimetrică*, pentru policondensările liniare, sau *distribuții* F l o r y.

În figura 29.2 sînt reprezentate curbele de distribuție gravimetrică pentru policondensări liniare cînd $p = 0{,}9600$ *(curba 1)*, $p = 0{,}9875$ *(curba 2)* și $p = 0{,}9950$ *curba 3)*.

Maximul funcției de distribuție gravimetrică se obține prin diferențierea ecuației în raport cu x și egalînd derivata cu zero.

$$x_{maxim} = -1/\ln p.$$

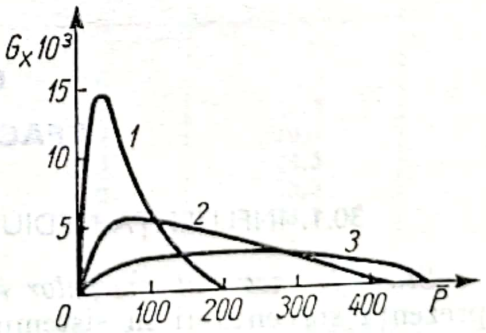


Fig. 29.2. Distribuția gravimetrică pentru policondensări liniare.

Reprezentarea grafică redă curbele teoretice de distribuție a policondensării polimerilor care nu coincid întotdeauna cu cele experimentale, deoarece nu s-au luat în considerare procesele de degradare și disproporționare a polimerilor. Curbele experimentale indică de obicei o ușoară polidispersie a policondensatelor; maximele de pe curbele experimentale sînt mai ascuțite.

Experimental se poate dirija gradul de policondensare (deci numărul mediu de unități monomere într-un polimer). Dacă se realizează în sistem un exces dintr-un monomer, atunci scade numărul mediu de unități în polimerul rezultat. Notînd concentrația grupelor funcționale A și B (de ex. —COOH și —OH) la momentul t cu C_A și C_B, iar la $t = 0$ cu C_{0A} și C_{0B}, atunci cantitățile grupelor funcționale A și B care au reacționat sînt egale:

$$C_{0A} - C_A = C_{0B} - C_B.$$

Procesul de policondensare se întrerupe cînd una din grupe este consumată total, de exemplu $C_A = 0$, atunci,

$$C_B = C_{0B} - C_{0A},$$

iar gradul maxim de policondensare va fi:

$$\bar{P}_{maxim} = \frac{C_{0A} + C_{0B}}{C_B} = \frac{C_{0A} + C_{0B}}{C_{0B} - C_{0A}}.$$

Rezultă că există posibilitatea de *a dirija greutatea medie a policondensatului*. Greutatea medie va fi cu atît mai mare cu cît diferența $C_{0B} - C_{0A}$ este mai mică în comparație cu suma $C_{0A} + C_{0B}$, adică cu cît raportul se apropie de cel stoechiometric. De asemenea, se poate întrerupe și continua procesul de policondensare prin adaos de mici porțiuni din unul din monomeri.

Datorită vitezei de reacție mici, procesele de policondensare se realizează la temperaturi cuprinse între 100 și 300°C. Astfel se disting policondensări la temperaturi joase, care se efectuează în soluție și la interfață și policondensări la temperaturi înalte, efectuate în topitură. La metoda policondensării la interfață, monomerii sînt dizolvați în doi solvenți nemiscibili (de obicei apa și o substanță organică, tetraclorură de carbon, hidrocarburi aromatice sau parafinice etc.). Polimerul se formează la interfață și este insolubil în cele două faze, dar metoda este costisitoare pentru că implică recuperarea unor cantități mari de solvent.

Policondensările la temperaturi joase au avantajul de a necesita o *aparatură simplă, o viteză mare de reacție* și *sînt influențate în mică măsură de prezența impurităților.*

Capitolul 30

REACȚII ÎN SOLUȚII

30.1. INFLUENȚA MEDIULUI ASUPRA VITEZELOR DE REACȚIE

Studiul cinetic al reacțiilor în soluții prezintă unele particularități prin prezența solventului în sistemul reacțional. În soluție, moleculele sînt în orice moment în contact cu un număr de molecule vecine ce poate varia de la 4 la 12, ceea ce conduce la împiedicarea mișcării libere a acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Există o varietate mare de reacții în soluție. Astfel sînt cazuri cînd o *reacție chimică ce are loc în soluție nu este influențată de prezența solventului, acesta fiind în cantitate mare*, concentrația lui practic nu se modifică, iar expresia vitezei de reacție nu o mai include.

În unele cazuri, *solventul are rolul unui mediu fizic* ce înconjură moleculele de reactant, iar în alte cazuri *solventul intră în schimb chimic* și poate sau nu să fie regenerat la sfîrșitul procesului.

În acest din urmă caz se spune că solventul exercită un efect chimic asupra reacției, acesta fiind suprapus peste efectul fizic.

Deoarece forțele fizice sînt mai complicate decît cele pur chimice, nu există încă o tratare satisfăcătoare a efectelor de solvent.

Aplicarea teoriei ciocnirilor la reacțiile în soluții duce la concluzia că numărul total de ciocniri este mai mare în soluții de circa 1 000 ori decît în gaze, astfel că *distribuția* Maxwell-Boltzmann se va stabili mai repede decît în gaze.

Unele concluzii privind influența solventului asupra reacțiilor în soluții s-au putut obține urmărindu-se pe de o parte:

— reacțiile ce se pot petrece în fază gazoasă și în soluție (această categorie de reacții este mai rar întîlnită);

— reacții care au loc în diferiți solvenți.

a) La reacțiile care se petrec în fază gazoasă cu aproximativ aceeași viteză ca în soluții, *solventul apare cu un rol secundar*, el pare să umple numai spațiul dintre moleculele de reactant, prezentînd o mică influență asupra vitezei de reacție. Un exemplu de o astfel de reacție este *descompunerea termică a* N_2O_5.

Se observă (tab. 30.1) că factorii de frecvență și energiile de activare au practic aceeași valoare cînd reacția se desfășoară în faza de gaz sau în diferiți solvenți, ceea ce înseamnă că solventul nu interacționează sensibil cu moleculele de reactant sau cu complexul activat [20].

Tabelul 30.1

Valorile lui k, lg A și E pentru descompunerea pentoxidului de azot în diferiți solvenți

Solvent	$k \cdot 10^5$ (la 25°C)	lg *A*	*E*, kcal
Fază gazoasă	3,38	13,6	24,7
Tetraclorură de carbon	4,69	13,6	24,2
Cloroform	5,54	13,7	24,6
Nitrometan	3,13	13,5	24,5
Penta-cloretan	4,30	14,0	25,0
Acid azotic	0,147	4,8	28,3

Tratarea teoretică a factorilor de frecvență a fost făcută pe baza teoriei ciocnirilor și a vitezelor absolute de reacție. Deoarece este dificilă evaluarea funcțiilor de partiție pentru molecule în stare lichidă (din cauza naturii com-

Scanned with OKEN Scanner

plexe a mișcărilor de translație, rotație și vibrație), este convenabil să se aplice teoria vitezelor absolute în termenii entropiilor de activare.

O altă interpretare a reacțiilor în soluții a fost dată prin *efectul de cușcă* al moleculelor de solvent în jurul moleculelor de reactant, creînd o barieră de potențial.

Astfel apare problema „ieșirii" moleculelor reactante din „cușcă" pentru a se putea ciocni cu alte molecule de reactant. Acest efect de cușcă a fost dovedit experimental cu izotopi radioactivi și are consecințe importante printre care menționăm cazul reacțiilor fotochimice în soluții. De exemplu, o pereche de radicali liberi produși în stadiul inițial, dat orită faptului că sînt înconjurați de molecule de solvent, pot să se recombine înainte ca ei să fie separați unul de altul. Acest fenomen este cunoscut ca *recombinare primară*, fiind opusă recombinării secundare ce are loc după ce radicalii s-au separat unul de altul.

b) La reacțiile ce nu au loc în fază gazoasă, influența solventului se poate urmări comparînd cinetica în diferiți solvenți. În raport cu viteza pe care o au reacțiile chimice în soluții se disting următoarele categorii:

— *reacții foarte rapide* ce se pot petrece *fie între ioni* (de ex: $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$ sau $H^{+} + OH^{-} \rightarrow H_2O$ etc.) *fie că are loc un transfer de proton la un anion sau la o moleculă neutră* (de ex: $H_3O^{+} + OH^{-} \rightarrow 2H_2O$; $H_3O^{+} + (CH_3)_3N \rightarrow H_2O + (CH_3)_3N^{+}H$);

— *reacții rapide, ce au o valoare mare a factorului steric* ($10^6 - 10^8$), și se petrec *între ioni complecși* la care se modifică legăturile covalente sau între anumite molecule cu reactivitate mare (de ex.: $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^{-} \rightarrow$ produși);

— *reacții normale ce au un factor steric* ce nu depășește 10^3 și o *energie de activare joasă*. Unele reacții bimoleculare în soluție manifestă o variație a constantei de viteză cu concentrația inițială, observîndu-se o scădere a acesteia cu creșterea concentrației (de ex: $C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$);

— *reacții lente* caracterizate printr-un *factor steric mai mic ca unitatea*. Menshutkin [125] a studiat reacțiile de formare a sărurilor cuaternare de amoniu din amine terțiare și halogenuri alcaline în diferiți solvenți.

Datele menționate în tabelul 30.2 arată influența naturii solventului asupra vitezei de reacție.

Tabelul 30.2

Date cinetice ale unor reacții Menshutkin

Reacția	*Solvent*	k, cm³/mol·s	P
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_6	$2{,}8 \cdot 10^{2} e^{-42{,}8/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$
	CH_3COCH_3	$8{,}5 \cdot 10^{3} e^{-49{,}0/RT}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
	50% C_6H_6 și 50% CH_3COCH_3	$7{,}2 \cdot 10^{3} e^{-50{,}4/RT}$	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I$	$C_2H_2Cl_4$	$2{,}1 \cdot 10^{4} e^{-48{,}9/RT}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
	$C_6H_5CH_2OH$	$7{,}0 \cdot 10^{6} e^{-60{,}2/RT}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_5I$	CH_3COCH_3	$2{,}7 \cdot 10^{4} e^{-57{,}2/RT}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$

Scanned with OKEN Scanner

30.2. APLICAREA TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT. ECUAȚIA BRÖNSTED-BJERRUM

Considerînd o reacție de forma: $A + B \rightleftarrows [AB]^{\neq} \rightarrow$ Produși, unde A și, B sînt molecule de reactanți conform teoriei complexului activat; constanta de viteză conform ec. (26.12) este:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^{\neq},$$

unde constanta $K^{\neq}$ se poate exprima în termeni de concentrații pentru sisteme ideale:

$$K^{\neq} = \frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]}.$$

Dec

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]}.$$

Pentru sisteme neideale trebuie introduse activitățile termodinamice

$$K_0^{\neq} = \frac{a_{AB^{\neq}}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^{\neq}}}{c_A c_B} \frac{\gamma_{AB^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B}$$

unde: a_i sînt activitățile, iar γ_i — coeficienții de activitate.

Introducînd raportul concentrațiilor în ecuația constantei de viteză se obține:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_0^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}}, \qquad (30.1)$$

unde k_0 are semnificația constantei de viteză la diluție infinită cînd $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{AB^{\neq}} = 1$. Această ecuație obținută de Brönsted și Bjerrum poate explica și diferența între viteza de reacție în gaz și în soluție.

Dacă $\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB^{\neq}} \simeq 1$, atunci $k \simeq k_0$; aceasta se observă cu ușurință la reacții monomoleculare pentru care raportul $\gamma_A / \gamma_{A^{\neq}} \simeq 1$. Dacă reactantul și complexul activat au structuri asemănătoare (ceea ce este cazul deseori la aceste reacții) atunci $k \simeq k_0$. Această comportare se observă la reacția de descompunere a N_2O_5 în diferiți solvenți (tabelul 30.1). Valoarea anormal de mică a vitezei de descompunere în acid azotic (deci energie mare de activare) se poate datora formării unui complex între reactant și solvent acesta ducînd la scăderea lui γ_A și în consecință a vitezei de reacție.

Deoarece coeficienții de activitate depind de o serie de proprietăți ale mediului, cum sînt: constanta dielectrică, sarcina electrică, dimensiunile și natura chimică. *Ecuația* Brönsted și Bjerrum poate să redea dependența constantei de viteză de acești factori.

30.2.1. INFLUENȚA SOLVATĂRII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Gradul de solvatare al reactanților și complexului activat are o mare *importanță în mărimea vitezei de reacție.*

Dacă reactanții nu sînt solvatați, iar complexul este activat coeficientul de activitate al complexului este mai mic decît într-un solvent care nu îl

Scanned with OKEN Scanner

solvatează. Aceasta înseamnă conform ecuației (30.1) că reacția se va desfășura cu o viteză mai mare decît într-un solvent ce nu solvatează complexul activat.

Așa se axplică în parte valoarea mare a vitezei de reacție de formare a sărurilor cuaternare de amoniu în solvent de nitrobenzen în comparație cu benzenul. Complexul activat (asemănător produsului de reacție) este o substanță polară ce este solvatată în nitrobenzen (și nu în benzen).

Dacă reacția se desfășoară într-un solvent ce solvatează reactanții în mai mare măsură decît complexul activat, reacția se va petrece cu o viteză mai mică (γ_A și γ_B sînt mici) decît într-un solvent în care reactanții nu sînt solvatați.

Aplicînd *ecuația lui* Langmuir ce dă dependența coeficientului de activitate de temperatură,

$$\gamma = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H/RT}, \tag{30.2}$$

unde: β este constantă (aproximativ egală cu 5 pentru lichide neasociate), iar ΔH — căldura de vaporizare a substanței, se poate urmări variația factorului preexponențial și a energiei de activare cînd o reacție se petrece în soluție în comparație cu faza de gaz.

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\neq}} = k_0 \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{AB}^{\neq}} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB}^{\neq}}{RT}}. \tag{30.3}$$

Cînd interacțiunile între moleculele de solvent și reactant sau complex activat sînt mici, la $T = ct.$, valorile β modifică factorul de probabilitate P, mărimile $\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB}^{\neq}$ sînt mici, cîteva kcal, iar energia de activare nu se va modifica sensibil. Dacă interacțiunile sînt puternice apare o modificare a suprafeței de energie potențială și prin urmare o modificare a vitezei de reacție.

În *cazul (a)* (fig. 30.1) are loc *o solvatare a reactanților, ceea ce duce la creșterea energiei de activare.*

În *cazul (b)* se *solvatează complexul activat, energia de activare scăzînd cu căldura de solvatare a complexului.*

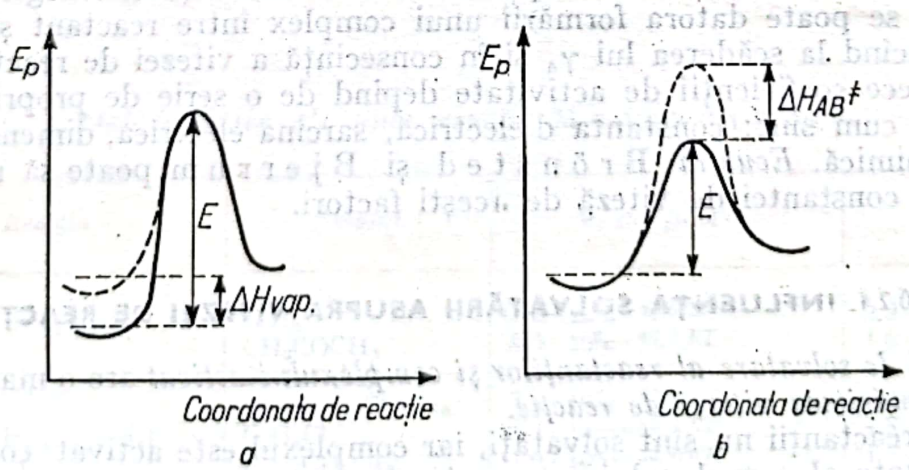


Fig. 30.1. Energia potențială în funcție de coordonata de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

30.3. REACȚII ÎNTRE IONI ȘI ÎNTRE DIPOLI

În cazul reacțiilor în soluții, solventul are o influență mare prin forțele electrostatice ce se manifestă între molecule de solvent și molecule dizolvate.

Forțele electrostatice care se manifestă între ioni sînt forțe puternice. Factorii de frecvență ai reacțiilor ionice depind de sarcinile ionilor. Pentru *reacții între ioni cu semne opuse, factorii de frecvență sînt mai mari decît „normal"* ($\simeq 10^{10}$ l. mol^{-1} s^{-1}), în timp ce pentru *ioni de același semn factorii de frecvență sînt anormali de mici.*

Se poate urmări *influența solventului* prin *evaluarea entalpiei libere de activare* cînd are loc transformarea din reactanți în complex activat. Conform teoriei vitezelor absolute de reacție,

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}. \qquad (30.4)$$

La *reacții între ioni* interacțiunile electrostatice aduc o contribuție importantă la entalpia liberă de activare. Ionii sînt considerați ca sfere conductoare de rază r_A și r_B, iar solventul ca un continuu dielectric cu o constantă dielectrică ε. Ionii sînt aduși de la distanțe foarte mari la distanța din complexul activat r_{AB}.

Complexul activat este considerat cu o structură în forma a două sfere în contact, centrele fiind la o distanță $r_{AB} = r_A + r_B$, iar sarcinile ionilor rămîn intacte (v. fig. 30.2). Variația entalpiei libere este superioară aceleia obținute cînd particulele nu sînt încărcate, cu o mărime $\Delta G^{\neq}_{e.s.}$ Astfel că:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{n.e.s.} + \Delta G^{\neq}_{e.s}, \qquad (30.5)$$

$\Delta G^{\neq}_{e.s} = \dfrac{Z_A Z_B e^2}{\varepsilon r_{AB}}$, unde Z_A și Z_B sînt sarcinile ionilor.

$$\text{Deci: } \Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{n.e.s} + \frac{N Z_A Z_B e^2}{\varepsilon r_{AB}}, \qquad (30.6)$$

sau înlocuind (30.6) în (30.4) se obține:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}_{n.e.s.}/RT} \cdot e^{-NZ_A Z_B e^2/\varepsilon r_{AB} RT}. \qquad (30.7)$$

Logaritmînd:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} = \frac{\Delta G^{\neq}_{n.e.s.}}{RT} - \frac{N Z_A Z_B e^2}{\varepsilon r_{AB} RT} \qquad (30.8)$$

sau

$$\ln k = \ln k_0 - N Z_A Z_B e^2/\varepsilon r_{AB} RT, \qquad (30.9)$$

k_0 este constanta de viteză în mediu de constantă dielectrică infinită (cînd termenul final este zero) și este o mărime constantă în condiții de temperatură constantă.

Ecuația arată o dependență liniară $\lg k - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$, în cazul reacțiilor între ioni

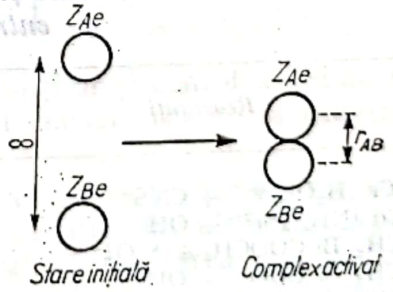


Fig. 30.2. Modelul „dublei sfere" pentru o reacție între ioni.

Scanned with OKEN Scanner

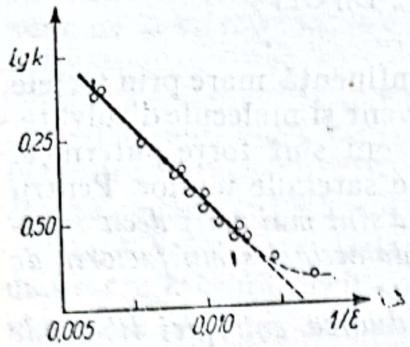


Fig. 30.3. Dependența $\lg k$-$1/\varepsilon$ pentru reacția între ionii bromacetat și tiosulfat în soluție apoasă.

[123, 121]. Testarea ecuației s-a făcut pe medii de constante dielectrice diferite [107, 108], fiind în general verificată cu o bună aproximație (fig. 30.3) Se obțin uneori abateri de la liniaritate la valori mici ale constantei dielectrice. Din panta dreptei se poate calcula r_{AB}. celelalte mărimi fiind cunoscute (109].

Pentru reacția menționată în grafic s-a obținut $r_{AB} \sim 5{,}1$ Å, ceea ce este un rezultat rezonabil [34].

Corespunzător lui $\Delta G^{\neq}$ există și o variație de entropie suplimentară corespunzătoare.

$$\Delta S^{\neq}_{e.s} = -\frac{\partial \Delta G^{\neq}_{e.s.}}{\partial T} = \frac{N Z_A Z_B e^2}{\varepsilon^2 r_{AB}} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P \qquad (30.10)$$

sau:

$$\Delta S^{\neq}_{e.s.} = \frac{N Z_A Z_B e^2}{\varepsilon r_{AB}} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_P \qquad (30.11)$$

și o variație de entalpie suplimentară:

$$\Delta H^{\neq}_{e.s.} = \Delta G^{\neq}_{e.s.} + T\Delta S^{\neq}_{e.s.} = \frac{N Z_A Z_B e^2}{\varepsilon r_{AB}} \left[1 + T \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right] \qquad (30.12)$$

În soluții apoase $\varepsilon \sim 80$ și $\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_P \approx$ const. $= -0{,}0046$, pe un domeniu mare de temperatură.

Pentru $r_{AB} = 2 \cdot 10^{-8}$ cm urmează că: $\Delta S^{\neq}_{e.s.} \simeq -10\, Z_A Z_B$. Aceasta înseamnă că entropia de activare în soluții apoase scade aproximativ de 10 ori pentru fiecare unitate $Z_A Z_B$. Deoarece factorul de frecvență este proporțional cu $e^{\Delta S^{\neq}/R}$ sau $10^{\Delta S^{\neq}/4{,}57}$, rezultă că factorul de frecvență va scădea cu factorul $10^{1/4{,}57}$, deci aproximativ de 100 ori pentru fiecare unitate $Z_A Z_B$. Datele experimentale verifică această relație într-un mod aproximativ, așa cum rezultă din tabelul 30.3.

Deoarece structura complexului activat este greu de precizat, se poate imagina și un alt model decît acela al sferei duble și anume complexul acti-

Tabelul 30.3

Valori observate și calculate pentru factori de frecvență și entropii de activare

Reactanți	*Valori experimentale* A, l mol $^{-1}$s^{-1}	$\Delta S^{\neq}$	*Valori calculate* A, lmol^{-1} s^{-1}	$\Delta S^{\neq}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^-$	10^{19}	30	10^{19}	30
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	$5 \cdot 10^{17}$	22	10^{17}	20
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{14}$	6	10^{13}	0
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	$6 \cdot 10^{10}$	−12	10^{11}	−10
$ClO^- + ClO_2^-$	$9 \cdot 10^{8}$	−20	10^{11}	−10

Scanned with OKEN Scanner

vat este asimilat cu o singură sferă formată din ionii reactanți și avînd sarcina egală cu suma algebrică a sarcinilor ionilor figura 30.4.

Considerînd acest model se calculează entalpia liberă de încărcare a unui ion în soluție:

$$G_{e.s.} = Z^2 e^2/2\varepsilon r. \qquad (30.13)$$

Entalpia liberă a ionilor reactanți și a complexului activat este:

$$G_{e.s.}(\mathrm{A}) = Z_\mathrm{A}^2 e^2/2\varepsilon r_\mathrm{A}.$$

$$G_{e.s.}(\mathrm{B}) = Z_\mathrm{A}^2 e^2/2\varepsilon r_B,$$

$$G_{e.s.}(\neq) = (Z_\mathrm{A} + Z_\mathrm{B})^2 e^2/2\varepsilon r^{\neq}.$$

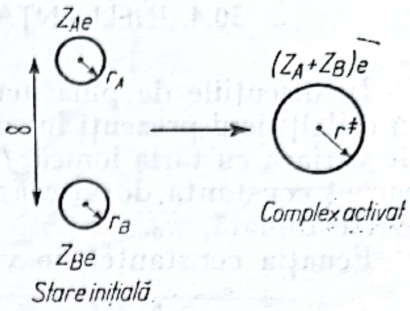


Fig. 30.4. Modelul unei singure sfere pentru complexul activat.

Creșterea entalpiei libere electrostatice cînd se formează complexul activat este:

$$\Delta G_{e.s.}^{\neq} = \frac{e^2}{2\varepsilon}\left[\frac{(Z_\mathrm{A}+Z_\mathrm{B})^2}{r^{\neq}} - \frac{Z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} - \frac{Z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}}\right]. \qquad (30.14)$$

Ceea ce duce la următoarea ecuație pentru constanta de viteză:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{e^2}{2\varepsilon k_\mathrm{B} T}\left[\frac{(Z_\mathrm{A}+Z_\mathrm{B})^2}{r^{\neq}} - \frac{Z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} - \frac{Z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}}\right]. \qquad (30.15)$$

Dacă $r_\mathrm{A} = r_\mathrm{B} = r^{\neq}$, această ecuație este identică cu ecuația (30.9) care se bazează pe modelul dublei sfere.

Datele experimentale verifică și această ecuație, fiind astfel greu de optat între cele două modele (ec. (30.9) și ec. (30.15)) pentru complexul activat. *Rezultă de aici că în realitate distribuția sarcinilor în complexul activat este egal de probabilă pentru ambele modele.*

În cazul cînd reactanții au molecule dipolare și complexul activat ce se formează are și el un moment de dipol, pe baza *relației lui* K i r k w o o d se obține pentru constanta de viteză:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2\varepsilon k_\mathrm{B} T}\left[\frac{Z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} + \frac{Z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}} - \frac{(Z_\mathrm{A}+Z_\mathrm{B})^2}{r^{\neq}}\right] +$$

$$+ \frac{3}{4\varepsilon k_\mathrm{B} T}\left[\frac{\mu_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}^3} + \frac{\mu_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}^3} - \frac{\mu^{\neq 2}}{r^{\neq 3}}\right], \qquad (30.16)$$

unde μ_A, μ_B, $\mu^{\neq}$ sînt momentele de dipol al reactanților și complexului activat. Cînd momentele de dipol sînt nule, această ecuație revine la ecuația (30.15).

În cazul cînd moleculele reactante sînt neutre: ($e^2 = 0$), iar complexul activat este puternic polar, deci $\mu^{\neq} > \mu_\mathrm{A} + \mu_\mathrm{B}$, rezultă din ultima ecuație că se va produce o creștere a constantei de viteză cu creșterea constantei dielectrice. Deci solvenții cu constantă dielectrică mare vor ușura formarea complexului activat care este polar.

Scanned with OKEN Scanner

În discuțiile de pînă acum s-au neglijat interacțiunile ionilor reactanți cu ceilalți ioni prezenți în soluție. Considerînd soluții diluate, viteza de reacție variază cu tăria ionică J a soluției. Se va reda această dependență comparînd constanta de viteză, k, la tărie ionică dată cu valorea ei în soluție foarte diluată, k_0.

Ecuația constantei de viteză în soluție (30.1) este:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_0^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \quad \text{sau} \quad \lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}}. \tag{30.17}$$

În soluție diluată $k_0 = \frac{k_B T}{h} K_0^{\neq}$, deoarece γ_i, normat după *legea lui* H e n r y (v. § 7.1.2) este egal cu unitatea.

În acord cu *teoria* D e b y e - H ü c k e l, coeficientul de activitate a unui ion este legat de valența sa și de tăria ionică J prin relația:

$$\lg \gamma_i = - Q Z_i^2 \sqrt{J}, \tag{30.18}$$

unde tăria ionică este definită de L e w i s prin ecuația:

$$J = 1/2 \sum Z_i^2 c_i, \tag{30.19}$$

unde: Z_i este sarcina ionului, iar c_i concentrația lui, suma făcîndu-se pentru toți ionii din soluție.

Coeficientul Q este definit de expresia

$$Q = \frac{N^2 e^3 (2\pi)^{1/2}}{2{,}305 (\varepsilon k_B T)^{3/2} 1000^{1/2}}. \tag{30.20}$$

Pentru apă la temperatura de 25°C, $Q = 0{,}51$. Considerînd că $Z^{\neq} = Z_A + Z_B$ și introducînd în ecuația constantei de viteză (30.17), tăria ionică (30.18) se obține:

$$\lg k = \lg k_0 + 1{,}02 Z_A Z_B \sqrt{J}. \tag{30.21}$$

Exprimînd $\lg k$ în funcție de $\sqrt{J}$ trebuie să se obțină o dreaptă cu panta $1{,}02 Z_A Z_B$ și ordonata la origine $\lg k_0$. Se observă că valorea lui k trebuie să crească cu $\sqrt{J}$, dacă ionii sînt de același semn și să scadă dacă au semn contrar, variațiile fiind cu atît mai mari cu cît $Z_A Z_B$ sînt mai mari [83].

Ecuația (30.21) este bine verificată de experiență pentru multe cazuri, după cum se poate urmări în figura 30.5.

Dacă unul din reactanți este o moleculă neutră, $Z_A Z_B = 0$ și constanta de viteză este independentă de tăria ionică, ceea ce se verifică pentru hidroliza alcalină a acetatului de etil.

Influența tăriei ionice asupra constantei de viteză se numește efect primar de sare.

Dat fiind caracterul aproximativ al *ecuației* D e b y e - H ü c k e l (ecuație valabilă pentru soluții diluate) și ecuația dedusă are un caracter aproximativ. Se produc devieri de la regulă datorită asocierilor ionice (perechi de ioni) care duc la o scădere a tăriei ionice.

Efectul de sare descris, numit efect de sare primar diferă de așa-numitul efect de sare secundar. Tăria ionică a soluției influențează prin valoarea sa

Scanned with OKEN Scanner

concentrația ionilor ce rezultă din disocierea electroliților slabi. Astfel, concentrația anionului unui acid slab oarecare HA este determinată de relația,

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a. \qquad (30.22)$$

Știind că: $a = c\gamma$, concentrația anionului, de exemplu, va fi determinată de formula

$$c_A \approx \sqrt{\frac{K_a a_{HA}}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}}. \qquad (30.23)$$

Valorile γ_{H^+} și γ_{A^-} scad cu creșterea tăriei ionice conform cu ecuația (30.18) deci c_{A^-} va crește. Creșterea concentrației anionului A^- este responsabilă de accelerarea reacției în care intră acest anion.

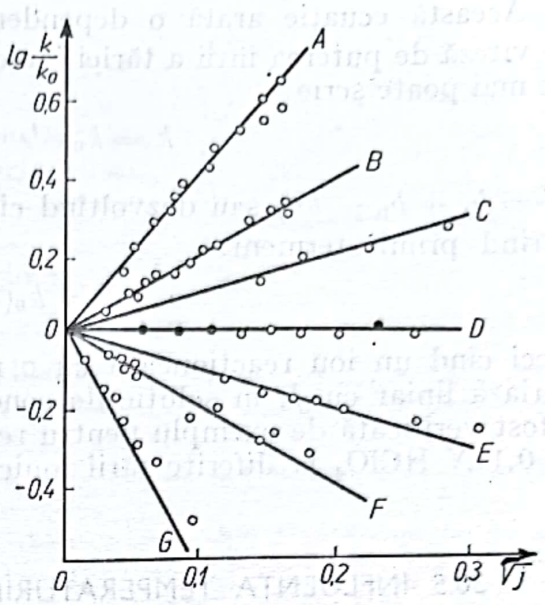


Fig. 30.5. Reprezentarea $\lg(k/k_0)$ în funcție de $\sqrt{J}$ pentru reacții ionice de diferite tipuri: *A*.—$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$, $(Z_AZ_B=4)$; *B*. $S_2O_8^{2-} + I^-$, $(Z_AZ_B = 2$; *C*. $CO(OC_2H_5)N: NO_2^- + OH^-$, $(Z_AZ_B = 1)$; *D*. $\begin{cases} Cr\ (uree)_6)^{3+} + H_2O & \text{(cercuri goale)}, (Z_AZ_B = 0); \\ CH_3COOC_2H_5 + OH^- & \text{(cercuri pline)}, (Z_AZ_B = 0); \end{cases}$ *E*. $H^+ + Br^- + H_2O_2$, $(Z_AZ_B = -1)$; *F*. $Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$, $(Z_AZ_B = -2)$; *G*. $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-}$, $(Z_AZ_B = -6)$.

Influența pe care o exercită tăria ionică a soluției asupra vitezei de reacție, influență cauzată de variația concentrației unui ion oarecare ce intervine în reacție, se numește *efect de sare secundar*, care se manifestă mai ales în soluții de eletroliți slabi.

Ecuația (30.21) arată că reacția dintre un ion și o moleculă neutră nu este influențată de tăria ionică a soluției (v. fig. 30.5). Acest lucru este valabil pentru soluțiile diluate. Dacă se lucrează însă cu concentrații mari ale ionilor și moleculelor resactante în soluții se observă o influență a tăriei ionice și în cazul reacțiilor dintre ioni și molecule neutre.

Acest efect poate fi explicat prin termenul de corecție bJ din *ecuația* D e b y e - H ü c k e l. Pentru un ion A ecuația va fi:

$$\lg \gamma_A = -QZ_A^2\sqrt{J} + b_A J, \qquad (30.24)$$

unde b este constanta empirică.

Cînd complexul activat poartă sarcina electrică a ionului A, coeficientul de activitate va fi redat de o expresie asemănătoare.

Pentru molecula B care nu are sarcină electrică, coeficientul de activitate este obținut din *ecuația lui* D e b y e și Mc . A u l a y:

$$\lg \gamma_B = b_B J. \qquad (30.25)$$

Introducînd aceste expresii în ecuația generală a constantei de viteză pentru o reacție în soluție se obține:

$$\lg k = \lg k_0 + (b_B + b_A - b^{\neq})J. \qquad (30.26)$$

Această ecuație arată o dependență liniară a logaritmului constantei de viteză de puterea întîi a tăriei ionice (și nu de $\sqrt{J}$ ca la reacții între ioni). Se mai poate scrie:

$$k = k_0 e^{(b_A + b_B - b^{\neq})J} = k_0^{b'J}, \qquad (30.26, a)$$

($b' = b_A + b_B - b^{\neq}$) sau dezvoltînd cînd $b'J$ este mai mic ca unitatea și oprind primii termeni:

$$k = k_0(1 + b'J). \qquad (30.27)$$

Deci cînd un ion reacționează cu o moleculă neutră, constanta de viteză variază liniar cu J, în soluție de concentrație moderată. Această concluzie a fost verificată de exemplu pentru reacțiile de hidroliză a etilen acetalului, în 0,1 N $HClO_4$ la diferite tării ionice în prezența de diferite săruri.

30.5. INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI PRESIUNII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE ÎN SOLUȚIE

Expresia constantei de viteză pentru *reacții în soluții* ecuația (30.1), poate fi folosită pentru a studia efectul modificării parametrilor asupra constantei de viteză, în condițiile cînd aceste modificări nu schimbă mecanismul reacției

Dacă x este o variabilă de stare, din ecuația (30.1) logaritmată, se poate urmări efectivul variației lui x asupra constantei de viteză

$$\frac{\partial \ln k}{\partial x} = \frac{\partial \ln T}{\partial x} + \frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial x} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\neq}}{\partial x} - \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} - \ldots\right). \qquad (30.28)$$

Cînd se consideră starea standard soluția de diluție infinită și concentrația solutului mai mică decît $\sim 0{,}1\ M$ se poate neglija variația coeficienților de activitate.

Pentru $x = T$, ecuația de mai sus dă relația între energia de activare experimentală și variația termodinamică a entalpiei plus variația activității diferitelor specii. Astfel la *presiune constantă:*

$$E = RT^2\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_P = RT + \Delta\bar{H}^{\neq} - RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\neq}}{\partial T} - \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} - \ldots\right). \qquad (30.29)$$

Dacă variabila externă este presiune, ($x = P$) atunci:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial P}\right)_T - \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\neq}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P}\right)_T - \ldots\right]. \qquad (30.30)$$

Substituind $\ln K^{\neq} = -\Delta\bar{G}^{\neq}/RT$ și folosind relația $(\partial\bar{G}/\partial P)_T = \bar{V}$ se găsește

$$RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\Delta\bar{V}^{\neq} - RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\neq}}{\partial P} - \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P} - \ldots\right), \qquad (30.31)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\Delta\bar{V}^{\neq}$ este diferența volumelor parțial molare ale complexului și reactanților A, B, ... în starea lor standard și reprezintă termenul cel mai important, căci variația coeficienților de activitate cu P este mică,

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\bar{V}^{\neq}}{RT}. \qquad (30.31, a)$$

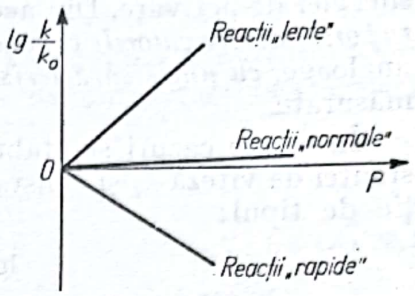


Fig. 30.6. Variația lg (k/k_0) în funcție de presiune.

Rezultă deci că dacă $\Delta\bar{V}^{\neq} < 0$ (adică formarea complexului activat are loc cu o scădere de volum), constanta de viteză crește cu presiunea și dacă $\Delta\bar{V}^{\neq} > 0$, constanta de viteză a reacției descrește cînd presiunea crește.

Deoarece $\Delta\bar{V}^{\neq}/RT$ este de ordinul de mărime 10^{-3} atm^{-1} pentru reacții în soluție, este evident că efectul variației de presiune asupra vitezei de reacție va fi sesizabil cînd presiunea depășește 10^3 atm, care se verifică experimental. Studiul influenței presiunii aduce informații în legătură cu natura complexului activat.

Reprezentînd ln k funcție de P se obține o curbă a cărei pantă în orice punct va fi $-\Delta\bar{V}^{\neq}/RT = -\dfrac{\bar{V}^{\neq} - \bar{V}_A - \bar{V}_B}{RT}$. Deoarece $\bar{V}_i$ poate fi determinat independent pentru reactanții A,B, ... este posibil ca dintr-o astfel de curbă să se determine $\bar{V}^{\neq}$, volumul parțial molar al stării de tranziție.

La integrarea ecuației (30.31, a) se obține:

$$\ln k = \ln k_0 - \Delta\bar{V}^{\neq} P/RT, \qquad (30.32)$$

k_0 este constanta de viteză la presiunea zero (care este apropiată de valoarea constantei la presiunea atmosferică). Testarea a fost făcută pentru diferite reacții de hidroliză alcaline a esterilor și amidelor, reprezentînd ln k/k_0 în funcție de P, cînd se obțin drepte ce trec prin origine.

Astfel s-au putut obține date privind volumele de activare (și entropii de activare ale reacțiilor în soluție). Pe baza acestora s-au grupat reacțiile astfel:

— *reacții lente* — reacțiile bimoleculare cu factori de frecvență foarte mici, cu $\Delta V^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ negative, a căror viteză crește cu creșterea presiunii,

— *reacții normale* cu factor de frecvență normal ($\sim 10^{10}$ l·mol^{-1} s^{-1}) și $\Delta S^{\neq}$ apropiat de zero, fiind ușor accelerate de presiune, ceea ce înseamnă că $\Delta V^{\neq}$ are valoare ușor negativă;

— *reacții rapide*, cu $\Delta S^{\neq}$ pozitiv, reacțiile sînt întîrziate cu creșterea P, astfel că $\Delta V^{\neq}$ are valoare pozitivă. Aceste concluzii ale lui M. Perin [128] sînt redate în figura 30.6.

Ordinul de mărime a lui $\Delta V^{\neq}$ este de cel mult 8—10 cm^3/mol pentru reacțiile „rapide" și de cel mult —14 pînă la —16 cm^3/mol pentru reacțiile „lente".

30.6. INFLUENȚA SUBSTITUENȚILOR ASUPRA VITEZELOR DE REACȚIE

30.6.1. RELAȚII LINIARE ALE ENTALPIEI LIBERE

Calculul vitezelor absolute de reacție pentru reacții elementare s-a realizat numai pentru cele mai simple cazuri, din cauza dificultăților matematice întîmpinate la determinarea suprafeței potențiale a reacției și a valorii

energiei de activare. Din acest motiv s-au aplicat *relații de corelare* care dau *raportul dintre valorile constantelor de viteză*, pentru o anumită serie de reacții analoage, *cu unele caracteristici ale reactantului sau a reacției*, care pot fi ușor măsurate.

În multe cazuri se stabilește o dependență liniară între logaritmul constantei de viteză k_i și constanta de echilibru corespunzătoare K_i, deci o relație de tipul:

$$\lg k_i = A + \rho \lg K_i, \tag{30.33}$$

unde A, ρ sînt constante pentru o serie de reacții.

Se mai poate scrie această ecuație și sub forma:

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \lg \frac{K_i}{K_0}, \tag{30.34}$$

k_0 fiind constanta de viteză pentru un constituent ales drept constituent standard, K_0 — constanta de echilibru pentru o reacție standard.

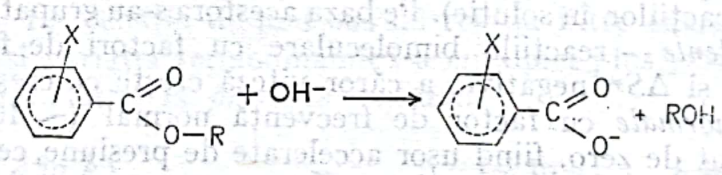
$$\text{Deoarece } k_i = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad \text{și} \quad K_i = e^{-\Delta G_i^0/RT},$$

pe baza ecuației (30.34) se poate stabili că:

$$\Delta G_i^{\neq} - \Delta G_0^{\neq} = \rho(\Delta G_i^0 - \Delta G_0^0). \tag{30.35}$$

Această relație este cunoscută sub numele de *relația liniară a entalpiei libere.*

Dintre relațiile de corelare se cunoaște *relația lui* H a m m e t t, aplicabilă pentru calculul constantelor de viteză a reacțiilor ce au sediul în lanțul lateral al nucleului benzenic, în special reacțiile de hidroliză a esterilor ce derivă de la acidul benzoic substituit.



Substituentul X trebuie să fie în poziția *meta* sau *para* în raport cu centrul reacțional.

K reprezintă constanta de ionizare a acidului benzoic substituit, iar K_0 constanta de ionizare a acidului benzoic. Termenul $\lg \frac{K}{K_0}$ este notat în *ecuația lui* H a m m e t t [119] cu σ, care este o caracteristică a substituentului. Astfel că *ecuația lui* H a m m e t t se scrie:

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho\sigma_i, \tag{30.36}$$

σ poartă denumirea de constantă de substituent, iar ρ constantă de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

În conformitate cu definiția adoptată, substituenții ce duc la creșterea densității electronice a centrului reacțional sînt caracterizați prin valori negative pentru σ. Substituenții ce scad densitatea electronică a centrului reacțional au un σ pozitiv. ρ este o constantă pentru seria de reacție de același tip și diferă pentru reacții de tipuri diferite.

Diferite valori pentru σ și ρ se dau în tabelele 30.4 și 30.5.

Tabelul 30,4

Constante de substituenți

Grupa	σ	
	meta	*para*
CH_3	−0,07	−0,17
C_2H_5	−0,04	−0,15
OH	0,00	−0,46
OCH_3	0,12	−2,27
Cl	0,37	0,23
NO_2	0,71	0,78
$N(CH_3)_3^+$	0,91	0,86

Tabelul 30.5

Constante de reacție

Reacția	ρ
Ionizarea acidului benzoic în H_2O (echi)	1,000
Ionizarea fenolilor în H_2O (echil)	2,113
Hidroliza alcalină a metil-benzoaților în 60% acetonă (viteza)	2,460
Hidroliza acidă a etil-benzoaților în 60% etanol (viteza)	0,144
Benzoilarea aminelor aromatice în benzen (viteza)	2,781

Ecuația lui Hammett nu se aplică la derivații substituiți în *orto*, deoarece nu ține cont de influența sterică exercitată de substituent.

O relație mai generală valabilă și pentru reacțiile compușilor slifatici este *ecuația lui* Taft [144]:

$$\lg k/k_0 = \rho^*\sigma^*, \tag{30.37}$$

unde: k este constanta de viteză sau costanta de echilibru pentru un anumit membru al seriei, k_0 — valoarea pentru compusul de referință (de obicei compusul cu metil); ρ* — constanta reacției, analog constantei ρ din *ecuația lui* Hammett, σ* — constanta substituentului polar.

Valorile σ* nu sînt definite în termenii constantelor de disociere, așa cum sînt valorile σ. Taft a ajuns la valoarea σ* pentru un substituent dat, alegînd un ester cu substituent alfa față de grupa carbonil și comparînd constantele de viteză pentru hidroliza acidă și bazică a esterului. Atunci σ* se definește:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,5}[\lg (k/k_0)_{bazică} - \lg(k/k_0)_{bazică}]. \tag{30.38}$$

Factorul 2,5 este introdus arbitrar, astfel ca valorile σ* să se apropie de valorile σ din *ecuația* Hammett. Se dau în tabelele 30.6 și 30.7 cîteva valori ale constantelor din *ecuația lui* Taft. Se cunosc și alte relații empirice liniare ale energiei libere.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 30.6

Valori σ din ecuația Taft*

Grupa	σ*
CH_3	0,00
$C_2H_5^-$	−0,10
izo-C_3H_7	−0,19
terț-C_4H_9	−0,30
H	0,49
C_6H_6	0,60
$C_6H_5CH_2^-$	0,22
CH_3CO^-	1,65
Cl_3C^-	2,65

Tabelul 30.7

Valori δ din ecuația* Taft

Reacția	ρ*
$RCOOH + H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+$ (echil)	1,72
$RCH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow RCH_2OSO_3H + H_2O$ (viteză)	4,60
$C_6H_5COCHR_2 + Br_2 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5COCR_2Br + Br^-$ (viteză)	1.59
$RCH-CH_2 + H_2O \xrightarrow{HClO_4}$ (O) $\longrightarrow RCHOHCH_2OH$ (viteză)	1,83

Capitolul 31

CATALIZA

Se numește *cataliză* fenomenul ce are loc în prezența în sistem a unei substanțe, *catalizatorul*, ce accelerează o anumită reacție chimică, starea și cantitatea acestei substanțe rămînînd neschimbate la sfîrșitul reacției.

Catalizatorii accelerează numai *reacții termodinamice posibile*, adică reacții ce se desfășoară cu scăderea entalpiei libere, în sensul stabilirii echilibrului. Dacă un catalizator mărește viteza de reacție directă (k_1), el trebuie să accelereze și reacția inversă (k_1'), deoarece $K = k_1/k_1'$; altfel se contrazice principiul doi al termodinamicii. De exemplu, ionii H^+ catalizează reacțiile de esterificare și de hidroliză; catalizatorul pe bază de fier din sinteza amoniacului poate fi folosit, de asemenea, pentru descompunerea sa; acidul sulfuric catalizator în deshidratarea alcoolului în etilenă catalizează, de asemenea, sinteza alcoolului prin hidratare din etilenă — procedeu industrial. Un catalizator este capabil să catalizeze o singură reacție sau un singur tip de reacții bine determinat. Termenul de „catalizator" atribuit unei substanțe nu are sens, dacă se face abstracție de procesul pe care îl catalizează.

Specificitatea diferiților catalizatori variază în limite largi. Astfel, acizii catalizează numeroase tipuri de reacții chimice, în timp ce *enzimele* (catalizatori biologice) *catalizează „in vivo" un singur proces biochimic bine determinat.*

Catalizatorii pot să se găsească *în fază omogenă* sau *eterogenă*, după cum se află în aceeași fază sau în fază diferită cu substanțele reactante.

Catalizatorii omogeni cei mai folosiți sînt *acizii și bazele, ionii metalelor de tranziție și complecșii lor*, precum și *catalizatorii biologici*, care sînt *enzimele și fermenții*.

31.1. CATALIZA OMOGENĂ

Reacțiile catalizate se desfășoară după un *mecanism* format *din mai multe stadii consecutive*. Astfel, unul din constituenți, catalizatorul, consumat în primul stadiu, se regenerează în ultimul stadiu. Acest mecanism are în general o energie de activare mai mică decît mecanismul fără catalizator, astfel că *prezența catalizatorului accelerează reacția*.

Să considerăm un reactant A care dă produsul B într-o reacție cu mecanism necatalizat, cu o viteză v_0. Dacă reacția se petrece cu catalizator, viteza de formare a produsului B este v_c; atunci viteza totală de formare a lui B este suma vitezelor de formare pe fiecare cale. Pentru o reacție catalizată deci:

$$v = v_0 + v_c.$$

Adesea, viteza reacției în absența catalizatorului este extrem de mică, $v_0 \simeq 0$; deci, $v = v_c$. Viteza v_c este de obicei proporțională cu concentrația catalizatorului. Catalizatorul intră în reacție cu unul sau mai mulți reactanți (sau cu unul din intermediari). Deoarece el se regenerează după o secvență de reacții, catalizatorul este liber să acționeze din nou. Ca rezultat, o cantitate de catalizator produce o cantitate mare de substanțe finale.

Cea mai mare parte din exemplele de *cataliză omogenă* au fost studiate în fază lichidă. Mecanismul de reacție presupune, ca în teoria complexului activat, un complex intermediar instabil X între substratul S (reactantul) și catalizatorul C. Dacă P reprezintă produsul de transformare al lui S, se va obține schema:

$$S + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X$$

$$X \xrightarrow{k_2} P + C$$

Pentru tipul cel mai simplu de mecanism catalitic, viteza de apariție a produsului este:

$$d[P]/dt = k_2[X]. \qquad (31.1)$$

Deoarece intermediarul X este foarte reactiv, concentrația lui în amestecul reactant va fi mică în comparație cu concentrațiile reactantului S și produsului P; se poate deci aplica metoda quasistaționară descrisă în paragraful 27.5. Astfel:

$$d[X]/dt = 0 = k_1[S]\,[C] - k_{-1}[X] - k_2[X] \text{ astfel că,}$$

$$[X] = \frac{k_1[S]\,[C]}{k_{-1} + k_2}, \text{ iar viteza este: } \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1[S]\,[C]}{k_{-1} + k_2}. \qquad (31.2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această relație arată *dependența generală a vitezei de concentrația catalizatorului.*

Ecuația vitezei (31.2) poate prezenta două cazuri limită:

a) $k_{-1} \gg k_2$: cea mai mare parte din complexul X reface reactantul S și numai o mică fracțiune duce la starea finală P, iar ecuația vitezei devine atunci:

$$\frac{d[P]}{dt} \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [S] [C]. \tag{31.3}$$

Descompunerea intermediarului X este etapa determinantă (k_{-1} foarte mare); X se numește *intermediar* A r r h e n i u s.

b) $k_2 \gg k_{-1}$: etapa determinantă este atunci formarea complexului X și ecuația (31.2) devine:

$$d[P]/dt = k_1[S] [C] \tag{31.4}$$

X se numește atunci *intermediar* v a n ' t H o f f.

Ecuațiile (31.1), (31.2) și (31.3) arată că *viteza globală este proporțională cu concentrația catalizatorului.*

Metoda stării quasi-staționare se aplică considerînd staționară concentrația intermediarului X, dar se ia în considerare faptul că o parte din catalizator se află sub formă liberă C, restul fiind angajat sub forma compusului intermediar X. Folosind indicele zero pentru valoarea inițială, se obține:

$$[C] = [C]_0 - [X] \tag{31.5}$$

și

$$[S] = [S]_0 - [X] - [P] = [S]_0 - [X], \tag{31.6}$$

deoarece inițial, $[P] = 0$, se calculează viteza inițială a reacției.

$$d[X]/dt = 0 = k_1[[S]_0 - [X]] [[C]_0 - [X]] - k_{-1}[X] - k_2[X]. \tag{31.7}$$

Deoarece concentrația lui X este limitată fie de $[S]_0$ fie de $[C]_0$, transformarea se face astfel ca unul din acești termeni să fie întotdeauna mic în comparație cu celălalt, termenul în $[X]^2$ este întotdeauna neglijabil și ecuația se rezolvă în raport cu [X],

$$[X] = \frac{k_1[S]_0 [C]_0}{k_1[S]_0 + k_1[C]_0 + k_{-1} + k_2}. \tag{31.8}$$

Viteza inițială a reacției se obține folosind valoarea lui [X] în expresia vitezei:

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2 k_1 [S]_0 [C]_0}{k_1[S]_0 + k_1[C]_0 + k_{-1} + k_2} \tag{31.9}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2[S]_0\,[C]_0}{[S]_0 + [C]_0 + K_m + \dfrac{k_2}{k_1}}, \tag{31.9a}$$

unde $K_m = k_{-1}/k_1$.

Se disting două cazuri limită mai importante: *Cazul I. Concentrația catalizatorului este mică în raport cu a substratului:* $[C]_0 \ll [S]_0$, deci:

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2[S]_0\,[C]_0}{[S]_0 + K_m + k_2/k_1}. \tag{31.10}$$

Cînd k_2/k_1 este mic în raport cu ceilalți termeni, se obține:

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2[S]_0\,[C]_0}{[S]_0 + K_m}, \tag{31.11}$$

care arată că dacă $[C]_0 \gg [S]_0$, viteza inițială este proporțională cu concentrația catalizatorului. Această lege a vitezei se aplică la multe reacții catalizate enzimatic (*legea* Michaelis-Menten și K_m este *constanta* Michaelis) și la multe reacții de suprafață, cum sînt reacțiile de descompunere pe suprafețe solide.

Dependența vitezei inițiale de concentrația inițială a substratului arată că dacă $[S]_0$ este foarte mic, și $[S]_0 + K_m \simeq K_m$, viteza este de ordin 1 în $[S]_0$:

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2}{K_m}[S]_0\,[C]_0. \tag{31.12}$$

Dacă $[S]_0$ este foarte mare: $[S]_0 + K_m \simeq [S]_0$,

viteza este de ordin zero în $[S]_0$: $\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = k_2[C]_0$. (31.13)

Viteza inițială în funcție de $[S]_0$ este redată în figura 31.1 care verifică ec. (13.12) și (13.13).

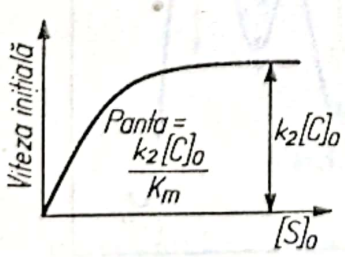


Fig. 31.1. Viteza inițială în funcție de concentrația inițială a substratului.

Cazul II. Concentrația substratului este mică în comparație cu aceea a catalizatorului: $[S]_0 \ll [C]_0$, atunci ecuația vitezei devine:

$$\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_0 = \frac{k_2[S]_0\,[C]_0}{[C]_0 + K_m + k_2/k_1}. \tag{31.14}$$

În acest caz reacția este de ordin 1 în $[S]_0$, dar poate fi de ordin unu sau zero în raport cu $[C]_0$, depinzînd valoarea lui $[C]_0$.

Scanned with OKEN Scanner

31.1.1. ENERGIILE DE ACTIVARE ALE REACȚIILOR CATALIZATE

Prezența catalizatorului în sistem nu modifică mărimile termodinamice, ca de exemplu $\Delta^r H_T$ a reacției. Catalizatorul impune reacției A *(inițial)* → P *(final)* un mecanism diferit de trecerea directă A → P, cuprinzînd etape mai rapide, punînd în joc *energii de activare mai joase* (de obicei factorii preexponențiali sînt apropiați). De exemplu, în cataliza cu iod a reacției de descompunere termică a oxidului de etilenă $(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$, energia de activare a reacției directe A → P este de ~53,5 kcal; în prezența iodului, energia de activare a primului proces scade la ~ 36 kcal.

Depinzînd de sistem și condiții există diferite relații între energia globală de activare și energiile de activare ale diferitelor etape.

În figura 31.2, *a* se vede diferența între energia de activare a reacției necatalizate *(curba 1)* și energia de activare a reacției catalizate *(curba 2)*. $\Delta E = E_{necatalizat} - E_{catalizat}$ reprezintă diferența acestor două mărimi.

În figura 31.2, *b* este redat cazul $k_2 \gg k_{-1}$; complexul X este un *intermediar* van't Hoff și treapta determinantă este aici trecerea peste prima barieră.

În figura 31.2, *c* este un *complex* Arrhenius, $k_{-1} \gg k_2$; etapa determinantă fiind aici trecerea celei de-a doua bariere energetice. Relația de legătură dintre energia globală și a diferitelor etape pentru un *intermediar* Arrhenius este $E = E_1 + E_2 - E_{-1}$, care devine $E = E_2$, pentru concentrație mare de substrat, iar pentru *intermediar* van't Hoff $E = E_1$, ceea ce rezultă și din diagramă.

31.1.2. CATALIZA DE OXIDO-REDUCERE. EFECT PROMOTOR

În cele ce urmează vom da cîteva exemple de *reacții catalizate de oxido-reducere.*

Oxidarea acidului oxalic $H_2C_2O_4$ la CO_2 cu apă de clor (HClO sau ion ClO^-) este catalizată de ioni Fe^{II}.

Reacția directă: $C_2O_4^{2-} + ClO^- + 2H^+ \longrightarrow 2CO_2 + Cl^- + H_2O$ (1)

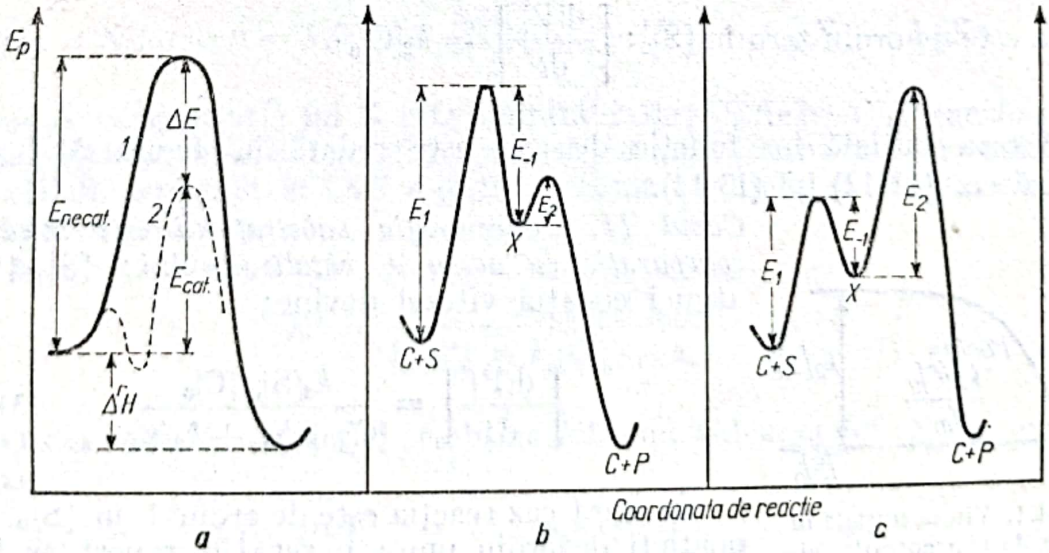


Fig. 31.2. Diagrama energiei potențială funcție de coordonata de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Rolul catalitic se interpretează prin acțiunea reductorului Fe^{2+} la oxidarea ionului ClO^-: $2Fe^{2+} + ClO^- + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$ (2)

și regenerarea catalizatorului trecut la starea Fe^{III} oxidant prin acțiunea lui $C_2O_4^{2-}$

$$C_2O_4^{2-} + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2CO_2 + 3Fe^{2+} \quad (3)$$

Reacția globală (*1*) apare ca suma reacțiilor (*2*) și (*3*).

Acest tip de reacție ce comportă trecerea unei specii metalice de la o stare de oxidare la alta cu grad de instabilitate mai mare, apoi întoarcerea la starea inițială, este foarte des întîlnit în cataliza omogenă, cît și cea eterogenă.

Un alt exemplu de acest tip este *descompunerea hipocloritului* ClO^- *în ion* Cl^- *și oxigen gaz la temperatura ordinară*, catalizată de ionii de Co^{2+}, ce comportă o trecere intermediară în starea de oxidare Co^{3+}.

Oxidarea acidului oxalic constituie o reacție clasică de manganometrie

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Cînd se adaugă picătură cu picătură permanganat în soluția de acid oxalic acidulată cu acid sulfuric (16 H^+ necesari), decolorarea este foarte lentă la început, dar devine mai rapidă apoi. Studiul cinetic arată că *viteza este o funcție de trei concentrații* $[MnO_4^-]$, $[C_2O_4^{2-}]$ și $[Mn^{2+}]$; se spune că reacția este auto-catalizată prin produsul de reacție Mn^{2+}.

Același lucru se întîmplă la *hidroliza clasică a esterilor catalizați cu ioni* H^+ *eliberați* la formarea acidului.

Efect promotor. Reacția de oxidare a iodurilor cu bisulfat de potasiu:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

este catalizată de ioni de Fe^{2+}. Ionii de Cu^{2+} sînt foarte puțin activi, dar dacă se adaugă odată cu ionii Fe^{2+} și ioni Cu^{2+}, se obține un efect catalitic mai mare decît pentru Fe^{2+} singur; se spune că Cu^{2+} a avut rolul de promotor al catalizei cu Fe^{2+}. Este posibil ca promotorul să fie de fapt un catalizator selectiv al descompunerii compusului intermediar X format cu catalizatorul normal C, adică să crească constanta vitezei k_2:

$$X \xrightarrow{k_2} P + C.$$

31.1.3. CATALIZA PRIN ACIZI ȘI BAZE

Există multe *reacții chimice* care sînt *catalizate prin acizi sau baze*, sau prin amîndouă. Cel mai *comun catalizator acid* în soluție apoasă este *ionul hidroniu* și cea mai *comună bază* este *ionul hidroxil*. Totuși, unele reacții sînt catali-

zate de orice acid sau de orice bază. Dacă orice acid catalizează reacția, se spune că reacția este obiectul unei *catalize acide generale*. Similar cataliza oricărei baze duce la *cataliza bazică generală*. Dacă numai anumiți acizi sau baze sînt active, fenomenul se numește *cataliza specifică acidă sau bazică*.

Un exemplu de cataliză specifică acid-bază este *hidroliza esterilor*. Hidroliza este catalizată cu ioni H_3O^+ și OH^-, dar nu de alți acizi și baze. Viteza reacției de hidroliză în absența acidului sau a bazei este foarte mică.

Viteza reacției este:

$$\frac{-\mathrm{d[RCOOR']}}{\mathrm{d}t} = \{k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]\}\,[\mathrm{RCOOR']}. \qquad (31.15)$$

Concentrația apei nu apare în ecuația vitezei deoarece în timpul reacției ea rămîne practic constantă, soluția fiind diluată.

k_0 reprezintă constanta vitezei în absența catalizatorului și este foarte mică.

În cazul general pentru o reacție ce poate fi catalizată de ioni H^+ și OH^- *(halogenarea acetonei)* sau care se va putea desfășura fără să fie catalizată (mutarotația glucozei), constanta de viteză se poate scrie:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]. \qquad (31.16)$$

Deoarece $[H^+]$ și $[OH^-]$ sînt legate prin relația dată de produsul ionic al solventului $[H^+]\,[OH^-] = K_e$,
se poate exprima k în funcție numai de $[H^+]$:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + K_e k_{OH^-}\frac{1}{[H^+]}. \qquad (31.17)$$

Termenul al doilea din membrul drept scade cînd pH-ul crește, deci al treilea termen crește; este deci posibil să se găsească, în principiu, o valoare a $[H^+]$ pentru care k trece printr-un minim; aceasta se află anulînd derivata $\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}[H^+]}$, de unde:

$$[H^+]_m = \sqrt{\frac{k_{OH^-}K_e}{k_{H^+}}}, \quad \text{sau} \quad p\mathrm{H}_m = 1/2 \lg \frac{k_{H^+}}{k_{OH^-}K_e}. \qquad (31.18)$$

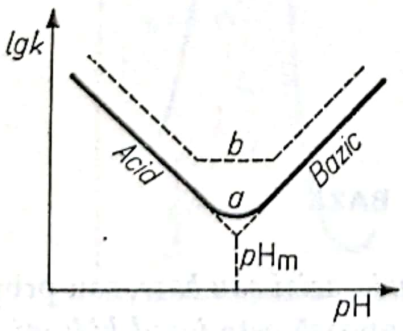


Fig. 31.3. Variația lg k în funcție de pH.

Pentru a observa variația lui k cu $[H^+]$ se reprezintă lg k în funcție de pH în figura 31.3.

— *Cînd valoarea k_0 este neglijabilă la orice pH față de ceilalți termeni.* La pH foarte mic, al treilea termen al ecuației va fi neglijabil față de al doilea, și lg $k = f(p\mathrm{H})$ va fi o dreaptă cu panta -1; invers la pH mare se va obține o dreaptă cu panta 1.

La pH apropiat de $p\mathrm{H}_m$ curba se va rotunji, deoarece termenul doi și trei sînt de același ordin de mărime (*curba a*, halogenarea acetonei).

Scanned with OKEN Scanner

— *Cînd* k_0 *nu poate fi neglijat față de ceilalți doi termeni* $\lg k = f(p\mathrm{H})$ va prezenta o parte orizontală în regiunea pH apropiat de $p\mathrm{H}_m$ (*curba b, mutarotația glucozei*).

— *Cînd una din valorile* k_{H^+} *sau* k_{OH^-} *este mică*, atunci *curba b* se poate reduce la una sau două ramuri. De exemplu, hidroliza esterului ortoacetic este catalizat numai de ioni H^+; halogenarea nitroparafinelor este catalizată numai de ioni OH^-.

Pînă acum speciile catalizante luate în discuție au fost ionii H^+ și OH^- și se spune că are loc o cataliză specifică prin ioni H^+ sau OH^-.

Dacă speciile catalizante sînt nu numai H^+ (sau OH^-), ci orice acid sau bază după *teoria lui* B r ö n s t e d , cataliza se numește *generală*. Dacă în mediu se află un acid slab AH și sarea sa A (baza), trebuie scris într-un mod mai general:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AH}[AH] + k_{A^-}[A^-]. \qquad (31.19)$$

Înlocuind respectiv AH și A^- cu BH^+ și B este vorba de o bază B și acidul său conjugat. Dacă există mai mulți acizi și baze, trebuie adăugați în expresia lui k termenii corespunzători.

Curbele redate pentru cataliza specifică se vor regăsi și în cazul catalizei generale prin acizi și baze, dacă în loc de pH se va figura în abscisă $\lg [AH]$.

31.2. CATALIZA ENZIMATICĂ

Enzimele (sau *fermenții*) sînt substanțe macromoleculare, proteine, cu masă moleculară cuprinsă între 10^4 și 10^7, ce *catalizează reacții din organisme vii*: reacții de *oxidare, reducere, transfer de grupe sau atomi*, reacții de *hidroliză* etc.

O proteină constă dintr-o aranjare ordonată a resturilor de amino-acizi, aranjament realizat după un anumit cod. Pe suportul proteic sînt fixate grupe prostetice, grupe de natură amino-acide ce au rolul determinant în acțiunea catalitică a enzimei și care fiind legate prin legături puternice de proteină, nu pot fi separate de aceasta prin dializă. Anumite *secțiuni din macromolecula proteică* au rolul de *centre active* ce includ grupe acide sau bazice într-o anumită stare de ionizare.

Cataliza enzimatică este specifică spre deosebire de cataliza prin acizi și baze specifică numai rareori. Unele enzime prezintă *specificitatea absolută*; de exemplu ureaza catalizează numai hidroliza ureei.

Alte enzime au *specificitate de grup* (un grad mai mic de specificitate), de exemplu enzimele proteolitice catalizează hidroliza peptidelor. Multe enzime prezintă o *specificitate stereospecifică*, ele catalizînd reacții la care participă molecule într-o anumită formă; de exemplu, enzimele proteolitice catalizează numai hidroliza peptidelor formate din amino-acizi în configurația *L* (levogiră).

La realizarea unei reacții catalizate enzimatic este necesar ca în sistem să existe prezentă o altă substanță, numită *coenzimă*. *Coenzimele* parcurg un ciclu de transformări, avînd *rolul de substrat* și de aceea se mai numesc și *substrat specializat*.

Ionii metalici, cum sînt Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} etc. au un rol important în proprietățile enzimelor.

Scanned with OKEN Scanner

Cinetica reacțiilor catalizate enzimatic este complexă avînd loc un număr de etape elementare, fiecare implicînd interacțiuni complexe între mai multe grupe funcționale ale enzimei și moleculele de substrat. Preparatele enzimatice au numeroase utilizări în diferite industrii. În industria chimică pentru obținerea unor biopolimeri (dextranul), a unor substanțe chimice (acid gluconic, citric, oxalic), substanțe biologic active (*vitaminele* C, B_{12}) etc.

În industria textilă, preparatele enzimatice sînt utilizate la dezapretarea țesăturilor; în industria pielăriei se folosesc la eliminarea părului de pe piei. În industria alimentară se folosesc enzime pentru scindarea unor molecule (zaharoză în glucoză și fructoză, lactoza în glucoză și galactoză), în industria amidonului, glucozei, berei etc. Sistemul enzimatic celulozolitic scindează macromoleculele de celuloză punînd în libertate β-*d*-glucoză. Pe această cale deșeurile și subprodusele bogate în celuloză pot fi zaharificate, trecute la siropuri de glucoză ce ulterior se pot folosi la obținere de etanol și biomase.

Factorii mai importanți ce influențează aceste reacții enzimatice sînt *concentrația*, *p*H-ul și *temperatura*.

31.2.1. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI

Viteza reacțiilor catalizate enzimatic sînt de obicei proporționale cu puterea întîi a concentrației enzimei.

Viteza reacției depinde la început *liniar de concentrația substratului* pentru ca apoi să devină independentă de aceasta, așa cum se observă în figura 31.4. Aceasta înseamnă că se *trece de la o cinetică de ordin 1 în raport cu substratul la o cinetică de ordin zero (pentru concentrații mari)*.

Comportarea de acest fel a fost explicată de Michaelis și Menten [88]. Mecanismul reacției cu un substrat este următorul:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

E și S reprezintă enzima și substratul, P fiind produsul de reacție, iar ES complexul de adiție între enzimă și substrat.

Aplicînd metoda stării quasi-staționare pentru acest mecanism;

$$k_1[E]\,[S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0. \qquad (31.20)$$

Concentrația totală a enzimei $[E]_0$ este egală cu concentrația enzimei libere [E] plus concentrația complexului [ES].

$$[E] = [E] + [ES]. \qquad (31.21)$$

Ecuația (31.21) introdusă în ecuația (31.20) și rezolvată în raport cu [ES] se obține:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0\,[S]}{k_1 + k_2 + k_1[S]}. \qquad (31.22)$$

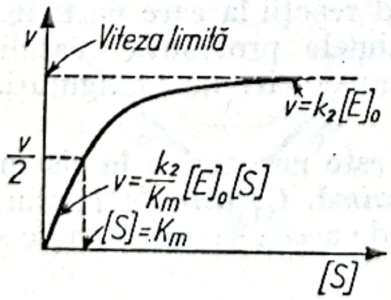


Fig. 31.4. Variația vitezei cu concentrația substratului.

Scanned with OKEN Scanner

Deci ecuația vitezei de reacție va fi:

$$v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} . \qquad (31.23)$$

sau

$$v = \frac{k_2[E]_0 [S]}{K_m + [S]} , \qquad (31.24)$$

unde $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ și se numește *constanta* Michaelis.

Forma integrată a ecuației este:

$$[S]_0 - [S] + K_m \ln [S]_0/[S] = k_2[E]_0 t.$$

Cînd $[S] < K_m$; $v = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S]$, deci o ecuație cinetică de ordin 1 în raport cu concentrația substratului.

Cînd $[S] \gg K_m$; $v = k_2[E]_0$, deci o cinetică de ordinul zero în raport cu [S]. Se observă că ecuația obținută verifică curba experimentală (v. fig. 31.4). Testarea ecuației se face prin aranjarea acesteia într-o formă liniară:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{k_2[E]_0[S]} + \frac{1}{k_2[E]_0} \qquad (31.25)$$

și reprezentînd $1/v = f(1/[S])$.

O metodă mai convenabilă, datorată lui Eadie (1942), folosește ecuația în forma:

$$v K_m/[S] + v = k_2[E]_0,$$

iar reprezentarea se face: $v/[S] = f(v)$.

Valoarea K_m și $k_2[E]_0$ pot fi determinate din pantă și ordonata la origine.

Se poate arăta că scheme mult mai complicate ale reacțiilor enzimatice duc la o ecuație asemănătoare, ceea ce arată că validitatea legii empirice nu lămurește mecanismul intim.

De exemplu, se poate ajunge la *ecuația* Michelis-Menten, pe calea a doi complecși intermediari conform schemei:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} ES' \xrightarrow{k_3} E + P$$

pentru care aplicarea stării quasi-staționare, duce la o ecuație a vitezei de reacție mai complexă, dar de forma *ecuației* inițiale a lui Michealis-Mentan, ec. (31.24).

$$v = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \cdot \frac{k_3}{k_2 + k_3} + [S]} . \qquad (31.26)$$

Numai studiul variației vitezei de reacție în funcție de concentrația substratului nu poate deci lămuri univoc mecanismul de reacție. Pentru aceasta este nevoie să se folosească metode directe de detecție și evaluare (de ex: spectrofotometrice) a intermediarilor.

S-au studiat, de asemenea, reacții în care participă două substraturi S_1 și S_2. În cazul simplu, se formează un complex cu substratul S_1, iar intermediarul reacționează cu al doilea substrat S_2, după schema:

$$E + S_1 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES_1,$$

$$ES_1 + S_2 \xrightarrow{k_2} E + P.$$

Această schemă fiind caracteristică pentru o cinetică bimoleculară de descompunere a complexului. Dar enzima poate forma complecși și cu ambele substraturi. Un caz interesant este acela al formării complecșilor ES_1 și ES_2 și, de asemenea, ES_1S_2.

Folosirea metodei stării quasi-staționare în acest caz duce la ecuații cinetice mai complicate.

31.2.2. INFLUENȚA *p*H-ului

Experiența arată că grupele acid-bază ale enzimelor se află în anumite stări de ionizare, astfel că *activitatea* lor *depinde de valoarea* *p*H-ului *mediului* în care se petrece procesul biochimic. Cînd *p*H-ul se modifică, viteza reacției catalizate enzimatic trece printr-un maxim (fig. 31.5), numit *p*H *optim*. Calitativ aceasta a fost explicat de M i c h a e l i s și c o l a b o r a t o r i, iar o tratare mai detaliată a fost dată de L a i d l e r [124] (1955) aplicînd starea de tranziție.

Ideea de bază este că centrul activ al enzimei poate exista în trei stadii de ionizare:

$$EH_2 \underset{}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} EH \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} E$$

În această schemă forma EH_2 are una sau mai multe sarcini pozitive (sau una sau mai puține sarcini negative) decît EH, iar EH are una sau mai multe sarcini pozitive decît E. Pentru simplificare s-au omis sarcinile; constantele de disociere s-au notat cu K_b și K_a.

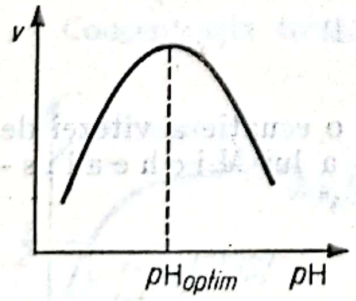


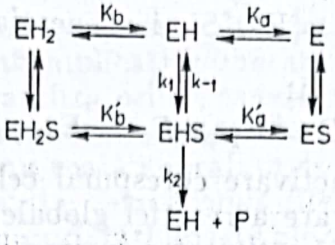
Fig. 31.5. Variația vitezei unei reacții catalizate enzimatic cu *p*H-ul soluției.

Fiecare din cele trei forme poate interacționa cu substratul (ce se consideră pentru simplificare că nu ionizează) formînd complex enzimă-substrat conform schemei:

$$EH_2S \underset{}{\overset{K'_b}{\rightleftharpoons}} EHS \underset{}{\overset{K'_a}{\rightleftharpoons}} ES$$

Dacă se postulează că EHS este singura formă ce poate da produși, atunci:

Scanned with OKEN Scanner



Se vede că pe baza acestei scheme se poate interpreta curba experimentală ce prezintă un maxim. De exemplu, în soluții acide, echilibrul este deplasat spre stînga, enzima existînd în principal ca EH_2 și complex EH_2S; deoarece forma reactivă este EHS, viteza de reacție va fi mică. În soluții bazice vor predomina formele E și ES, iar viteza va fi din nou mică. La un pH intermediar, pH *optim*, concentrația EHS și viteza vor avea valoarea maximă. În majoritatea cazurilor valoarea maximă a pH-ului este în apropiere de domeniul neutru ($p\mathrm{H} \simeq 7$).

Prin aplicarea metodei stării quasi-staționare la acest mecanism, se poate calcula viteza de reacție, care are o expresie complicată și care cuprinde constantele de ionizare K_a, K'_b, K'_a și K'_b, ceea ce necesită cunoașterea lor pentru înțelegerea acțiunii enzimelor.

31.2.3. INFLUENȚA TEMPERATURII

S-au putut obține informații privind mecanismele de reacții și din *studiul influenței temperaturii asupra catalizei enzimatice*. Viteza de reacție trece printr-un maxim cînd temperatura crește; aceasta se numește *temperatură optimă*, valoarea sa depinzînd de condițiile experienței. La temperaturi în jurul lui 35°C sau mai mari (depinde de enzimă), enzima suferă o dezactivare rapidă în timpul determinărilor cinetice, fapt care se poate observa bine la reacții cu viteze mici. Procesul inactivării enzimei care se datorește denaturării proteinei, a fost studiat în detaliu de biochimiști.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este de natură complexă chiar dacă ne referim la mecanismul simplu al reacției cu un singur substrat vezi ec. (31.24).

La temperaturi joase (la care dezactivarea nu are loc) *se poate determina efectul temperaturii asupra reacțiilor catalizate enzimatic.*

Din ecuația vitezei se observă că la concentrații mari ale substratului

$$v = k_2[\mathrm{E}]_0,$$

iar k_2 depinde de T după *legea* Arrhenius, cînd se lucrează la concentrație constantă de enzimă. În aceste condiții, reprezentarea $v = f(1/\mathrm{T})$ va da o dreaptă, ceea ce se verifică în multe cazuri.

La concentrații mici de substrat:

$$v = \frac{k_2}{K_m}[\mathrm{E}]_0\,[\mathrm{S}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{E}]_0\,[\mathrm{S}],$$

Deoarece $K_m = \dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, în general, nu se obține o dependență simplă a vitezei de T. În acest caz cînd $k_2 \gg k_{-1}$, $v = k_1[\mathrm{E}]_0\,[\mathrm{S}]$; reprezentarea $v = f(1/T)$ va fi o linie dreaptă și energia de activare calculată din pantă va corespunde lui k_1;

Scanned with OKEN Scanner

Cînd $k_{-1} \gg k_2$, $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [E]_0 [S]$, iar energia de activare obținută din panta dreptei $v = f(1/T)$ va fi:

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1},$$

unde cele trei energii de activare corespund celor trei procese elementare, iar E este energia de activare a reacției globale.

Valoarea k_2 caracterizează activitatea enzimei drept catalizator. În practică se introduce noțiunea de *enzimă unitate* notată cu u și se definește prin cantitatea de enzimă necesară pentru transformarea unui micromol de substrat timp de un minut în condiții standard ($t = 25°C$, pH optim și [S] la saturație). Concentrația unei enzime se exprimă prin numărul u/cm^3 soluție, iar activitatea specifică prin numărul u/cm^3 proteină.

Se dau comparativ (tabelul 31.1) constantele de viteză, energiile de activare și factorii de frecvență în cazul descompunerii apei oxigenate, cînd reacția are loc fără catalizator, cu catalizator Fe^{2+} și catalază (enzimă). În acest caz, cataliza enzimatică este cea mai eficientă [80].

Tabelul 31.1

Valorile k, A și E pentru descompunerea apei oxigenate

Reacția	*Catalizator*	*t*°C	*h*, 1 mol^{-1} s^{-1}	*A*	*E*, kcal/mol
Descompunerea hidrogen-peroxidului	Fără	22,0	10^{-7}	10^6	17—18
	Fe^2	22,0	56,0	$1{,}8\,10^9$	10,1
	Catalază	22,0	$3{,}5\ 10^7$	$6{,}7\,10^8$	1,7

31.3. CATALIZA ETEROGENĂ

În *reacțiile catalizate eterogen* reactanții unui sistem sînt în diferite *faze (lichide sau gazoase)* față de catalizatorul ce se găsește în fază solidă, iar reacția se petrece *la interfață*.

Legăturile fazei chemisorbite la suprafața solidului fiind puternice, molecula astfel legată nu mai are aceeași individualitate ca în interiorul fazei.

Pentru ca o reacție să fie catalizată de un anumit solid, este necesar ca cel puțin unul din reactanți, dacă nu mai mulți, să fie chemisorbți pe suprafața catalizatorului. Din această ipoteză a lui T a y l o r decurge și importanța pe care o are suprafața solidului și textura sa. Acesta este motivul pentru care catalizatorii solizi sînt folosiți în formă fin divizată, care mărește mult suprafața de contact.

Una din proprietățile importante ale catalizatorilor solizi este *specificitatea* acestora. Catalizatorii nu numai că modifică viteza de reacție cu cîteva ordine de mărime, dar ei pot duce la diferiți produși din aceeași reactanți. Două exemple de acest fel de comportare sînt arătate în continuare, pentru descompunerea termică a vaporilor de etanol și a vaporilor de acid formic.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Alumină}} C_2H_4 + H_2O$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Cupru}} CH_3CHO + H_2$$
$$HCO_2H \xrightarrow{\text{Alumină}} CO + H_2O$$
$$HCO_2H \xrightarrow{\text{Cupru}} CO_2 + H_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Formarea diferiților produși cu un catalizator anumit arată că atomii de suprafață ai solidului sînt implicați în mecanismul de reacție. (Menționăm că această proprietate a catalizatorilor, specificitatea, nu este întotdeauna atît de pregnantă ca în exemplele menționate).

Experiența a arătat că nu toată suprafața catalizatorului are rol în cataliză ci numai o parte din aceasta. S-au propus diferite explicații care sugerează existența unor porțiuni cu proprietăți aparte ale suprafeței pe care se produce reacția. Proprietățile pot fi de natură geometrică (*teoria centrilor activi* - Taylor, *teoria ansamblelor* - Cobozev, *teoria multipleților* - Balandin). Se menționează, de asemenea, *influența factorului electronic* (*teoria electronică* a catalizei), a *factorilor energetic* și *acid*.

31.3.1. MECANISMUL CATALIZEI ETEROGENE

Ținînd cont de faptul că în cataliza eterogenă intervine chemisorbția unuia sau mai mulți reactanți din faza fluidă, procesele din care constă mecanismul unei astfel de reacții sînt: difuzia reactanților spre suprafața catalizatorului (*1*), urmată de adsorbția chimică a reactantului (sau reactanților) pe suprafață (*2*), fenomen concomitent cu activarea; reacția chimică ce se produce între speciile activate pe suprafața catalizatorului (*3*); desorbția produșilor formați în urma reacției (*4*) și difuzia produșilor departe de suprafață (*5*), în masa fluidului.

Procesele menționate sînt de două feluri:

— transfer de masă în interiorul fazei omogene (*1* și *5*), procese pur fizice;

— fenomene de suprafață (*2*, *3* și *4*), caracterizate de activitatea suprafeței.

În condiții extreme, etapa cea mai lentă va determina viteza totală a transformării; în alte condiții, fenomenul total va fi rezultatul acestor etape succesive.

31.3.1.1. Reacții simple

Viteza unei reacții elementare este proporțională cu concentrația reactanților (A și B) *la suprafața catalizatorului*. adică proporțională cu suprafața pe care aceștia o acoperă:

$$v = k\,\theta_A\theta_B. \tag{31.27}$$

Explicitînd pe θ_A și θ_B cu *ecuațiile* Langmuir ec. (22.47) se obține:

$$v = k\,\frac{b_A \cdot P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \cdot \frac{b_B \cdot P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}. \tag{31.28}$$

Această cinetică globală conduce la unele cazuri particulare.

Reacții de ordin 1. Expresia generală a vitezei de reacție cînd dintre toți componenții în sistemul reacțional se adsoarbe numai reactantul A, este:

$$v = k\theta_A; \quad v = k\,\frac{bP}{1 + bP}. \tag{31.29}$$

Ecuația comportă unele cazuri simple și anume:

Cînd reactantul este slab adsorbit, $bP \ll 1$ și

$$v = kbP = k'P \tag{31.30}$$

Deci, viteza fiind proporţioală cu presiunea reactantului, reacţia este de ordin 1. De exemplu, descompunerea PH_3 pe sticlă la 446°C, descompunerea HI pe platină, a CH_4 pe C etc.

Cînd $bP \gg 1$, *reactant cu coeficient de adsorbţie sau presiune mare:*

$$v = k\frac{bP}{bP} = k. \tag{31.31}$$

Viteza este independentă de presiune, reacţia fiind de ordin zero.

Un exemplu este descompunerea NH_3 pe tungsten la 856°C, HI pe Au etc

În domeniul intermediar de presiune, ordinul de reacţie nu mai este întreg, iar ecuaţia vitezei poate fi scrisă:

$$\frac{k}{v} = \frac{1}{bP} + 1. \tag{31.32}$$

Raportul k/v variază liniar cu $1/P$, panta dreptei fiind $1/b$. *Un exemplu de reacţie* de acest tip este dehidrogenarea ciclohexanului pe Pd la 290°C, obţinîndu-se benzen.

În condiţiile în care se adsoarbe pe suprafaţa catalizatorului şi un produs de reacţie p în afară de un reactant r, atunci produsul de reacţie are o acţiune *inhibitoare*, cu atît mai mare cu cît b_p este mai mare în comparaţie cu b_r. Deci, ecuaţia vitezei:

$$v = k\frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r + b_p P_p}, \tag{31.33}$$

cînd r (reactantul) este slab adsorbit şi p (produsul) este puternic adsorbit, devine:

$$v = kb_r P_r / b_p P_p = k' P_r / P_p \tag{31.34}$$

De exemplu, la descompunerea NH_3 pe Pt, hidrogenul se adsoarbe puternic pe platină şi $v = k' P_{NH_3}/P_{H_2}$. Rezultă ordin 1 în raport cu NH_3 şi ordin —1 în raport cu H_2. De asemenea, reacţia de dehidrogenare a alcoolului izopropilic la acetonă şi H_2. Acetona se adsoarbe foarte puternic şi reacţia se desfăşoară aproximativ 30%. Cînd *r* şi *p* sînt puternic adsorbiţi:

$$v = k\frac{b_r P_r}{b_r P_r + b_p P_p}. \tag{31.35}$$

Un exemplu este reacţia $C_2H_5OH \xrightarrow{Cu} C_2H_4 + H_2O$

Reacţii de ordin 2. Participarea la reacţia de suprafaţă a doi reactanţi (A şi B) duce la o ecuaţie a vitezei:

$$v = k\theta_A\theta_B = kb_A P_A b_B P_B/(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2 \tag{31.36}$$

Dacă A şi B sînt slab adsorbiţi

$$v = kb_A P_A b_B P_B = k' P_A P_B \tag{31.37}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ordinul global de reacție este 2, de exemplu la bromurarea etilenei.
Dacă A este slab adsorbit și B este puternic adsorbit, atunci

$$v = k' \frac{P_A}{P_B}. \tag{31.38}$$

Astfel pentru reacția $CO + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{Cuarț}} CO_2$

$$v = k' P_{CO}/P_{O_2}$$

31.3.1.2. Reacții compuse

Complexitatea reacțiilor în transformări catalizate se reduce ca și în cazul reacțiilor necatalizate, la trei cazuri fundamentale. Reacțiile care se produc *simultan* pot fi *opuse*, *paralele* sau consecutive.

Tratarea acestor cazuri este în principiu ca aceea a reacțiilor necatalizate, precizînd totuși că în cataliza eterogenă, viteza reacției nu este determinată numai de constantele de viteză, ci și de coeficienții de adsorbție sau de produsul coeficienților de adsorbție.

Reacții opuse. Ca și în cazul reacțiilor complete, catalizatorii se deosebesc prin eficacitatea și selectivitatea lor. În cazul schematic al reacției:

$$A \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} B$$

expresia generală a vitezelor antagoniste se scrie:

$$\vec{v} = \vec{k} \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}; \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}.$$

Viteza efectivă de transformare va fi diferența între vitezele reale a reacției directe și a reacției inverse:

$$v = \frac{\vec{k} b_A P_A - \overleftarrow{k} b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}. \tag{31.39}$$

La echilibru cele două viteze sînt egale și

$$\vec{k} b_A P_A = \overleftarrow{k} b_B P_B$$

sau

$$\vec{k} b_A / \overleftarrow{k} b_B = P_B / P_A = K, \tag{31.39 a}$$

unde K, constanta de echilibru a sistemului, este raportul dintre produsul constantelor de viteză și coeficienții de adsorbție (numite și *reactivități*) ai sistemului inițial și final.

Cînd reactantul reacției directe este puternic adsorbit și produsul slab adsorbit, vitezele sînt:

$$\vec{v} = \vec{k}(b_A P_A / b_A P_A) = \vec{k} \quad \text{și} \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}(b_B P_B / b_A P_A) = \overleftarrow{k}' \cdot P_B / P_A.$$

Reacția directă este de ordin zero; ea se continuă, teoretic, cu o viteză nemodificată la echilibru. Din contră, reacția inversă, ce este inhibată puternic, scade mult pe măsură ce avansează; raportul vitezelor antagoniste dă expresia exactă a constantei de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de reacții antagoniste de ordine diferite, ce prezintă un interes practic sînt reacțiile de sinteză a amoniacului și metanolului, care sînt limitate de un echilibru.

Reacția de sinteză a metanolului: $CO + 2H_2 \leftrightarrows CH_3OH$, a fost studiată de N a t t a și c o l a b o r a t o r i i *săi* cu catalizator $ZnO\text{-}Cr_2O_3$ și $ZnO\text{-}CuO\text{-}Cr_2O_3$ [54]. Autorii interpretează rezultatele lor astfel: procesul de difuzie nu are nici un rol, echilibrul adsorbție-desorbție se realizează pentru toate substanțele fazei gazoase, etapa determinantă fiind o reacție trimoleculară între moleculele adsorbtite:

$$\begin{array}{ccccc} CO & + & 2H_2 & \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} & CH_3OH \\ | & & | & & | \\ Ads & & Ads & & Ads \end{array}$$

Aplicînd *izoterma* L a n g m u i r , se obține expresia vitezei de reacție

$$v = \frac{\vec{k} b_A P_A b_B^2 P_B^2 - \overleftarrow{k} b_M P_M}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_M P_M)^3} \qquad \begin{cases} A = CO \\ B = H_2 \\ M = CH_3OH \end{cases} \qquad (31.40)$$

Ecuația conține cinci mărimi necunoscute: $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$, b_A, b_B, b_M între care există o relație termodinamică; la echilibru $v = 0$ și

$$K_P = \frac{P_M}{P_A P_B^2} = \frac{\vec{k} b_A b_B^2}{\overleftarrow{k} b_M} = \text{constanta termodinamică de echilibru.}$$

Se găsește că metanolul este mai puternic adsorbit decît oxidul de carbon, el însuși mai adsorbit decît hidrogenul:

Catalizator:	b_M	b_A	b_B	
$ZnO\text{-}Cr_2O_3$	39	6,6	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	la 325 °C
$ZnO\text{-}CuO\text{-}Cr_2O_3$	27	4,6	$0{,}92 \cdot 10^{-2}$	—

În domeniul limitat în care s-a lucrat, ecuația satisface, calitativ și cantitativ, măsurătorile (300 — 400°C, 200 — 300 atm).

Sinteza metanolului este o reacție reversibilă puternic inhibată de produsul său. De fapt situația se complică prin apariția posibilă a reacțiilor secundare ce formează metan sau omologi ai metanolului.

Reacții paralele. Un exemplu de *reacții paralele* catalizate eterogen este cazul hidrogenării cetonei α etilenice pe nichel, conform schemei:

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2 \begin{cases} \overset{k'}{\nearrow} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \quad (B) \\ \overset{k''}{\searrow} CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CH_3 \quad (C) \end{cases}$$

(A)

Notăm produșii de reacție cu B și C.

Dacă reacțiile sînt de același ordin, de exemplu, de ordin 2, iar reactantul A are coeficienți de adsorbție diferiți, $b_{A'} \neq b_{A''}$ atunci vitezele vor fi:

$$\frac{d[B]}{dt} = k' \frac{b_{A'} P_A \cdot b_{H_2} P_{H_2}}{(1 + \sum b_i P_i)^2}; \quad \frac{d[C]}{dt} = k'' \frac{b_{A''} P_A b_{H_2} P_{H_2}}{(1 + \sum b_i P_i)^2}, \tag{31.41}$$

de unde:

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k'}{k''} \frac{b_{A'} P_A \cdot b_{H_2} P_{H_2}}{b_{A''} P_A \cdot b_{H_2} P_{H_2}} = \frac{k'}{k''} \frac{b_{A'}}{b_{A''}}, \tag{31.42}$$

Viteza reacției globale este deci:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = (k' b_{A'} + k'' b_{A''}) \frac{P_A P_{H_2} b_{H_2}}{(1 + \sum b_i P_i)^2} \tag{31.43}$$

și poate fi discutată în condiții particulare ca în cazul reacțiilor de suprafață de ordin simplu.

Un alt exemplu de reacții paralele este acela al hidrogenării concurente a izomerilor *(orto, meta, para)* xilenului pe catalizator de nichel.

31.3.2. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REACȚIILOR DE SUPRAFAȚĂ

Dacă se consideră că etapa *determinantă în viteza globală* este *reacția chimică de suprafață*, atunci influența temperaturii va fi mai complexă decît la reacțiile în fază omogenă. Ea va afecta pe de o parte viteza reacției de suprafață și pe de altă parte va modifica concentrația superficială a reactanților, acționînd asupra stării de echilibru dinamic al adsorbției sau al desorbției.

Constanta vitezei k a reacției de suprafață va depinde de temperatură după *legea lui* Arrhenius: $k = A\, e^{-E/RT}$, ca în cinetica omogenă.

Adsorbția este un proces exoterm și: $b = b_0\, e^{\lambda/RT}$, λ fiind căldura de adsorbție. Deci, temperatura va acționa asupra adsorbției prin depopularea catalizatorului, scăzînd concentrația motrice a reacției.

Se vor prezenta în continuare cîteva cazuri mai simple pentru a ilustra influența temperaturii asupra reacțiilor catalizate eterogen.

— *Reacția catalizată de ordin zero*, ecuația (31.31) va deveni:

$$v = k = A \cdot e^{-E/RT}.$$

Energia de activare ce se determină experimental E', din mai multe valori k în funcție de T, este energia de activare proprie reacției.

$$E' = E \tag{31.44}$$

— *Reacție de ordin 1*, ecuația (31.30) va deveni:

$$v = kbP = Ab_0\, e^{-(E-\lambda)/RT} \cdot P.$$

Energia de activare E' determinată experimental, va fi egală cu energia de activare reală minus căldura de adsorbție a reactantului

$$E' = E - \lambda \tag{31.45}$$

Scanned with OKEN Scanner

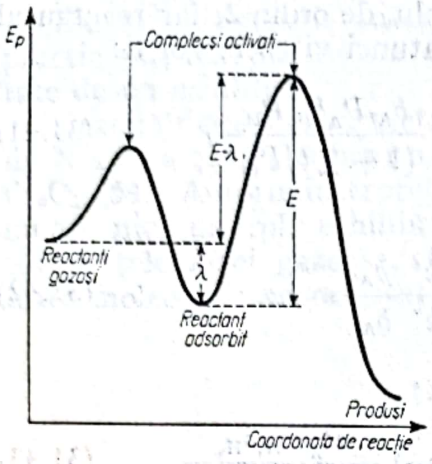


Fig. 31.6. Diagrama energiei potențiale funcție de coordonata de reacție la reacții catalizate.

Influența temperaturii se manifestă prin *două efecte* ce se contracarează: *viteza procesului global crește mai încet decît cea a reacției propriu-zise.*

Relația de legătură între aceste mărimi poate fi redată și prin diagrama energiei potențiale (fig. 31.6). La început reacția trebuie să depășească o barieră energetică pentru a da starea adsorbită, energie care este mai mică cu λ decît starea inițială.

Apoi sistemul trece a doua barieră de înălțime E. Dacă presiunea este scăzută, multe molecule de reactant nu sînt adsorbite și ca să ajungă în starea activată ele trebuie să posede o energie $E - \lambda$.

La presiuni mari, echilibrul favorizează starea adsorbită și sistemul trebuie să aibă o energie E pentru a trece la starea activată.

— *Reacția de ordin* 2, conform ec. (31.37) devine:

$$v = kb_A b_B p_A p_B = Ab_{0A} b_{0B} e^{-(E-\lambda_A-\lambda_B)/RT} p_A p_B,$$

astfel că:

$$E' = E - \lambda_A - \lambda_B. \qquad (31.46)$$

Creșterea temperaturii va avea un efect mai pronunțat, iar energia experimentală E' va fi definită de energia reală de activare E minus căldura de adsorbție a fiecărui reactant.

De exemplu, reacția de descompunere a HI pe aur este de ordin zero și $E' = E = 25$ kcal, valoare mai mică decît energia de activare a descompunerii în fază omogenă egală cu 44 kcal. Scăderea de 19 kcal pentru energia de activare este o măsură a influenței catalitice a suprafeței metalice.

O scădere mai mare a energiei de activare la o reacție de ordin zero se observă la descompunerea NH_3 gaz în prezență de wolfram, $E = 39$ kcal față de 90 kcal corespunzătoare descompunerii în fază omogenă.

La reacția de descompunere a NH_3 pe platină, se găsește $E' = 140$ kcal. Deoarece $E' = E - \lambda_{NH_3} + \lambda_{H_2}$, știind că $\lambda_{H_2} \simeq 110$ kcal, hidrogenul fiind puternic adsorbit și $\lambda_{NH_3} \simeq 5$ kcal, amoniacul fiind slab adsorbit, se obține energia reală de activare, $E = 35$ kcal.

În contact cu wolfram descompunerea NH_3 este de ordin zero și $E' = E = 39$ kcal.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Cărți în limba română

1 — A. A. Akopian, *Termodinamica chimică*. Editura didactică și pedagogică, București, 1968.

2 — I. P. Bazarov, *Termodinamica*. Editura tehnică, București, 1962.

3 — I. Cădariu, *Chimie Fizică*, vol. I. Editura tehnică, București, 1967.

4 — E. Chifu, *Chimie Coloidală*. Editura didactică și pedagogică, București, 1969.

5 — F. Daneș, S. Daneș, V. Petrescu, *Chimie Fizică*. vol. I, II. Litografia I.P.B., 1978, 1980.

6 — T. Erdey-Gruz, G. Schay. *Chimie Fizică teoretică*, vol. I, II. Editura tehnică, București, 1958.

7 — L. Filipescu, E. Pincovschi, *Echilibrul solid-lichid. Aplicații în tehnologia sărurilor minerale*. Editura tehnică, București, 1980.

8 — S. Gâdea, M. Petrescu. *Metalurgia fizică și studiul metalelor*. Editura didactică și pedagogică, București, 1979.

9 — L. Georgescu, I. Petrea, D. Borșan, *Fizica stării lichide*. Editura didactică și pedagogică, București, 1976.

10 — O. Gherman, L. Saliu. *Fizica statistică*. Editura tehnică, București, 1976.

11 — K. Guminski. *Termodinamica proceselor ireversibile*. Editura Academiei R.P.R., București, 1964.

12 — I. I. Joffe, L. M. Pismen, *Cataliza eterogenă*. Editura Tehnică, București, 1967.

13 — C. Kittel, *Introducere în fizica corpului solid*. Editura Tehnică, București, 1972.

14 — O. Landauer. *Curs de Chimie Fizică*, vol. II, litografia I.P.B., 1974.

15 — O. Landauer, D. Geană, O. Iulian. *Probleme de chimie fizică*. Editura didactică și pedagogică, București, 1978.

16 — C. Mateescu. *Chimie Fizică*. litografia I.P.B., 1979.

17 — I. G. Murgulescu. *Introducere în Chimia Fizică*. vol. I — 1, Editura Academiei R.S.R., București, 1978.

18 — I. G. Murgulescu, V. Em. Sahini. *Introducere în Chimia Fizică*. vol. 1—2, Editura Academiei R.S.R., București, 1978.

19 — I. G. Murgulescu, E. Segal. *Introducere în Chimia Fizică*. vol. II-1, Editura Academiei R.S.R., București, 1979.

20 — I.G. Murgulescu, E. Segal, T. Oncescu. *Introducere în Chimia Fizică*, vol. II-2, Editura Academiei R.S.R., București, 1981.

21 — G. Niac, E. Schönberger. *Chimie Fizică*. vol. III, Editura tehnică, București 1970.

22 — L. Oniciu, I. Zsako. *Chimie Fizică*. vol. II, Editura tehnică, București, 1968.

23 — L. Oniciu. *Chimie Fizică. Electrochimie*. Editura didactică și pedagogică, București, 1973.

24 — F. Oprea, D. Taloi, I. Constantinescu, R. Roman. *Teoria proceselor metalurgice*. Editura didactică și pedagogică, București, 1978.

25 — D. Săndulescu. *Chimie Fizică*, vol. I. Editura științifică și enciclopedică, București 1979.

26 — N. E. Stepanov, M. E. Erlîkina, G. G. Filippov, *Metode ale algebrei liniare în chimia fizică*. Editura științifică și enciclopedică, Buc., 1980.

Scanned with OKEN Scanner

125 — N. Menshutkin. Z. Phys. Chem. *6*, 41 (1980)
126 — C. R. N. Pease. J. Amer. Chem. Soc., *54*, 1876 (1923).
127 — A. Pelton, B. Flengas. J. Electrochem. Soc., *117*, 1130 (1970)
128 — M. W. Perrin. Trans Farad. Soc. *34*, 144 (1938).
129 — S. Peter, H. Wenzel. Chem. Ing. Tech., *45*, 573 (1973).
130 — O. Redlich, A. Kister. Ind. Eng. Chem., *40*, 341 (1948).
131 — F. O. Rice, K. F. Herzfeld. J. Amer. Chem. Soc. *56*, 284 (1934).
132 — G. Robbins, T. Forland, T. Osvold. Acta Chem. Scand. *22*, 3002 (1968).
133 — E. Salstrom. J. Amer. Chem. Soc. *53*, 1794, 3385 (1931); *54*, 4252 (1932).
134 — G. Scathchard, G. Wilson. J. Amer. Chem. Soc. *86*, 133 (1964).
135 — N. N. Semenov. Zhur. Fiz. Khim. *17*, 187 (1943).
136 — W. B. Slater. Proc. Roy. Soc. *A-194*, 112 (1948).
137 — S. Sternberg. Rev. Chim. *3*, 77 (1958).
138 — S. Sternberg, I. Adorian. Electrochim. Acta. *13*, 1647 (1968).
139 — S. Sternberg, I. Adorian, Rev. Roumaine Chim., *17*, 1361 (1972).
140 — S. Sternberg, C. Herdlicka. Rev. Roumaine Chim. *15*, 343 (1970); *19*, 763 (1974).
141 — S. Sternberg, I. Adorian. Rev. Roumaine Chim. *18*, 945 (1973).
142 — W. Strickfaden, L. Sobrino. Canad, J. Phys. *48*, 2504 (1970).
143 — S. Sutakshuto-Trivijitkasem, B. Jenssen Holm, H. A. Qye. Acta Chem. Scand. *A-32*, 969 (1978).
144 — R. W, Taft Jr., Trans. Farad. Soc. 51, 528 (1955).
145 — L. Topor, I. Moldoveanu. Rev. Roumaine Chim., *21*, 495 (1976).
146 — C. D. Thurmond. J. Phys. Chem. *57*. 927 (1953).
147 — R. Vilcu, F. Irinei. Rev. Roumaine Chim. *10*, 499 (1965); *13*, 258 (1968); *16*, 793 (1971); Bull. Soc. Chim. Belge, *79*, 3 (1970); *81*, 479 (1972).
148 — G. Wilson. J. Amer. Chem. Soc. *86*, 127 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

Plan editură: Nr. 9131; Coli de tipar: 31,50.
Bun de tipar: 19.12.81

Tiparul executat sub comanda
nr. 478 la
Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89-97
București,
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner